

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXXIII.

I. *Ueber den Einfluss des Lichtes auf die  
electrischen Entladungen;  
von E. Wiedemann und H. Ebert.*

Im Auszuge der Soc. phys. med. in Erlangen mitgetheilt am 1. Aug.,  
14. Nov. und 12. Dec. 1887.

(Hierzu Taf. III Fig. 1–4.)

Hr. H. Hertz<sup>1)</sup> hat in einer jüngst erschienenen Abhandlung die Aufmerksamkeit auf einen eigenthümlichen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electriche Entladung gelenkt: Wenn die Funkenstrecke, durch welche die Entladung eines Inductoriums hindurchgeht, soweit vergrößert wird, dass eben keine Entladung mehr übergeht, so setzt diese sofort wieder ein, wenn die Kugeln der Funkenstrecke und ihr Luftraum von ultravioletten Strahlen getroffen werden. Dieses Verhalten wurde zunächst bei der Wirkung von Funkenstrecken aufeinander bemerkt; ein weiteres Verfolgen der Erscheinung, bei denen zur Beleuchtung auch die electriche Lampe und Magnesiumlicht benutzt wurde, führte zu der Ueberzeugung, dass es wesentlich nur die in dem Funkenlicht enthaltenen ultravioletten Strahlen seien, denen diese Wirkung zuzuschreiben ist.

Wir haben die Versuche von Hrn. H. Hertz wiederholt und zwar mit bestem Erfolge. Um jedoch die Erscheinung weiter zu studiren, haben wir uns anderer Versuchsanordnungen bedient, die im wesentlichen darauf hienzielten, die Bedingungen, unter welchen das Phänomen auftritt, zu vereinfachen und die dabei in Frage kommenden einzelnen Momente zu trennen.

Zunächst haben wir an Stelle einer erregenden „activen“

1) H. Hertz, Wied. Ann. 31. p. 983. 1887.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXIII.

Funkenstrecke bei den definitiven Versuchen ausschliesslich das Licht einer electrischen Bogenlampe benutzt, und zwar weil sie sich wegen ihres grossen Reichthums an Strahlen kürzester Wellenlängen, wie schon Hr. Hertz am Schlusse seiner Abhandlung hervorhebt, ganz besonders gut für diese Versuche eignet.

Das Licht der electrischen Lampe wurde durch eine in ca. 1 m Entfernung aufgestellte Quarzlinse von 28 mm freier Oeffnung und 5 cm Brennweite auf den zu untersuchenden Theil des Stromkreises, die zu verändernde „passive“ Funkenstrecke concentrirt. Wenn es darauf ankam, den Lichtkegel scharf zu begrenzen, so wurde ein besonderer Kopf mit einer Revolverblende an der Lampe aufgesetzt, und die Diaphragmenöffnungen derselben durch die Linse auf die Funkenstrecke projecirt. Um bei den verschiedensten Drucken und mit verschiedenen Gasen arbeiten zu können, haben wir bei einer Reihe von Versuchen die Kugeln der Funkenstrecke in ein cylindrisches Glasrohr von der Form der Fig. 1 eingeschlossen, welches an einer Seite in der Höhe der Kugeln das mit einer Quarzplatte luftdicht verschlossene Fenster *F* trägt. Die Röhre hat  $3\frac{1}{2}$  cm Durchmesser im Lichten, 20 cm Länge und läuft oben und unten in die conaxialen engeren Röhren *R*<sub>1</sub> und *R*<sub>2</sub> aus, an welche die Schiffe *S*<sub>1</sub> und *S*<sub>2</sub> angeblasen sind. In diese sind die Glasröhren *G*<sub>1</sub> und *G*<sub>2</sub> mit Siegellack eingekittet, welche die Zuleitungsdrähte *D*<sub>1</sub> und *D*<sub>2</sub> enthalten und dieselben bis an die angelötheten Kugeln *K*<sub>1</sub> und *K*<sub>2</sub> bekleiden. Die Kugeln sind aus Platin und haben 3 mm Durchmesser. Bei der getroffenen Anordnung war es möglich, die Kugeln leicht herauszunehmen und wieder luftdicht einzusetzen, sowie durch gelindes Anwärmen des Kittes und Verschieben den Kugeln jede beliebige Entfernung voneinander zu geben. Das Quarzfenster hat 17 mm freie Oeffnung; von zwei an das Hauptrohr angesetzten Hähnen *H*<sub>1</sub> und *H*<sub>2</sub> schliesst der eine *H*<sub>1</sub> das zur Quecksilberluftpumpe führende Röhrensystem *Q* ab, der andere diente zum Absperren gegen die umgebende Luft. Das Röhrensystem *Q* gabelte sich in verschiedene Zweige, die selbst wieder gegeneinander abgesperrt werden konnten. Die Gase, mit denen



die Röhren gefüllt werden sollten, wurden durch den Hahn  $H_1$  eingelassen, nachdem sie durch die nothwendigen Reinigungs- und Trockenvorrichtungen gegangen waren. Um immer ein Urtheil über die Reinheit der Füllung und den Charakter der Entladung (Bildung des Kathodenraumes u. s. w.) zu haben, war gleichzeitig eine Entladungsröhre von der gewöhnlichen Form seitlich mit dem Röhrensysteme  $Q$  verbunden.

Ferner war es nöthig, die verwickelte Form der Entladung eines Inductoriums durch eine einfachere zu ersetzen. Wenn das Inductorium auch ganz zweifellose qualitative Resultate ergab, so hatten dieselben doch nicht den erforderlichen Grad von Constanz, was in der Natur dieses Instrumentes begründet liegt. Wir ersetzen dasselbe durch eine Holtz'sche Influenzmaschine, bei welcher also ganz allmählich das zur Entladung erforderliche electrostatische Potential erreicht wird, um auf diese Weise die Versuche auf rein statisch-electrische Verhältnisse zurückzuführen. Hr. H. Hertz bemerkt am Schlusse seiner Abhandlung, dass er bei dem Versuche, statische Electricität zu verwenden, auf Schwierigkeiten gestossen sei. Bei der folgenden Anordnung (Fig. 2) sahen wir das Phänomen mit grösster Regelmässigkeit auftreten: Von den Polen der Influenzmaschine  $PP$  wurden die daselbst sich anhäufenden Electricitätsmengen zu den 14 mm grossen Kugeln des Funkenmikrometers  $M$  geleitet; vor dem Eintritt in dieselben waren die Zuleitungen verzweigt und zwar nach den Kugeln der passiven<sup>1)</sup> Funkenstrecke  $S$  hin. Auf diese Weise war letztere in einen Nebenschluss der Hauptleitung gebracht. Wurden nun die Kugeln des Funkenmikrometers so weit voneinander entfernt, dass die Entladung zwischen ihnen gerade eben noch übergang, so fand der Ausgleich der Electricität sofort an der passiven Funkenstrecke statt, wenn ein Strahl aus der electriche Lampe auf dieselbe fiel; durch die Belichtung wurde also das zur

1) Wir benutzen die von Hrn. Hertz eingeführte bequeme Bezeichnungsweise und verstehen unter passiver die von Licht bestrahlte Funkenstrecke. Die Rolle des von ihm als active Funkenstrecke bezeichneten hat bei uns der Flammenbogen. Die hier benutzte Funkenstrecke des Funkenmikrometers hat also nicht etwa die Bedeutung einer activen Funkenstrecke im Hertz'schen Sinne.

Entladung nöthige Potential unter das an der Funkenstrecke der Mikrometerkugeln nöthige momentan erniedrigt, es wird also kleiner als dasjenige, welches zur Einleitung der Entladung bei Nichtbelichtung erforderlich ist. Hierbei stand die Funkenstrecke des Mikrometers natürlich so, dass von ihr kein Licht auf die passive Funkenstrecke fallen konnte. Wir haben versucht, die Grösse der Potentialerniedrigung dadurch zu schätzen, dass wir feststellten, welche Entfernung der Mikrometerkugeln nöthig war, damit bei belichteter und nichtbelichteter Funkenstrecke eben noch eine Entladung im Funkenmikrometer überging.

Es ergab sich so in einem Falle, dass bei Nichtbelichtung der passiven Funkenstrecke die des Funkenmikrometers 3 mm lang sein konnte, während bei Belichtung der ersteren die Kugeln der letzteren bis auf 2 mm genähert werden mussten, wenn eben keine Entladung mehr durch die Funkenstrecke S gehen sollte. Die erhaltenen Zahlenwerthe sind indessen sehr schwankend, ein Zeichen dafür, dass die Versuchsbedingungen noch nicht einfach und stabil genug waren. Indessen wurde schon hier erkannt, dass die Art der Belichtung von grosser Bedeutung war, und die erhaltenen Zahlen fielen sehr verschieden aus, je nachdem mehr das von den Kohlen oder das vom Flammenbogen selbst gelieferte Licht zur Verwendung kam. Wir sind daher zu weiteren Abänderungen der Versuchsbedingungen geschritten.

Durch die bisher angestellten Versuche war nur festgestellt worden, dass durch die Bestrahlung mit ultraviolettlem Lichte die Bedingungen zum Eintreten der Entladungen erleichtert werden, dieselben lassen aber noch nicht erkennen, ob dieser Einfluss des Lichtes auf die Entladungen fort-dauert, wenn dieselben einmal eingeleitet sind. In vielen Fällen erfolgen ja die Entladungen leichter, wenn sie erst durch irgend welche Umstände eingeleitet worden sind, der Uebergang der Entladung selbst erleichtert demnach die Bedingungen für die folgenden Entladungen. Um zu entscheiden, ob dies auch in vorliegendem Falle stattfindet, oder ob die Bestrahlung dauernd auf die Art der Entladung einwirke, musste das Verhalten der Funkenstrecke vor, im Momente

und während der Bestrahlung bei unausgesetztem Uebergange von Funken geprüft werden können. Dies geschah in der folgenden Weise (vgl. Fig. 3).

Beide Pole der Influenzmaschine *PP* wurden mit einem Paraffincommutator verbunden. Derselbe hatte die Form der gewöhnlichen Wippe; die mit Kautschuk überzogenen Zuleitungsdrähte waren durch sorgsam getrocknete, vertical über den einzelnen Näpfen stehende Glasröhren geführt, welche T-stückartig an rechtwinkelig umgebogene vertical stehende Glassäulen angeschmolzen waren. Der eine wurde von hier aus direct zur Erde abgeleitet, die auf dem anderen Pole angehäuften Electricität ging zu der zu belichtenden Funkenstrecke, von da durch eine Geissler'sche Röhre (welche in einem Dunkelkasten aufgestellt war), und dann ebenfalls zur Erde. Durch einen gleichfalls in dem Dunkelkasten neben der Spectralröhre aufgestellten, durch ein Uhrwerk bewegten, gleichförmig rotirenden Spiegel wurden die Bilder der einzelnen Entladungen nebeneinander gelegt. Vermittelst des Paraffincommutators konnte bald die positive Electricität, bald die negative Electricität durch die Funkenstrecke und die Entladungsröhre geschickt werden. Um schnell und sicher die Richtung des Stromes zu erkennen, wurde eine gewöhnliche Spectralröhre auf eine der Polkugeln der Maschine mit einer Electrode aufgesetzt, während gleichzeitig die andere Electrode mit der Hand zur Erde abgeleitet wurde. Zunächst wurde bei nahe aneinander stehenden Kugeln (2 bis 3 mm Abstand) im Entladungsapparat gearbeitet. Die Holtz'sche Maschine wurde durch eine kleine electromagnetische Arbeitsmaschine (Radmotor) in constante Umdrehung versetzt. Das Abschneiden der Belichtung und das Zulassen der ultravioletten Strahlen wurde durch abwechselndes Verschieben oder Zurückziehen eines Brettes oder einer Scheibe von gewöhnlichem Fensterglase erzielt, welche sich in geeigneten Führungsleisten bewegten.

Schon bei den ersten nach dieser Methode angestellten Versuchen zeigte sich, dass der Einfluss der Belichtung sich während ihrer ganzen Dauer in gleicher Weise geltend macht. Aber weiter wurde sofort erkannt, dass

nicht nur die in der Zeiteinheit stattfindende Zahl der Einzelentladungen in erheblichem Maasse verändert wurde, sondern der ganze Charakter der Entladungen ein völlig verschiedener war, je nachdem die Entladung belichtet oder nicht belichtet war. Bei der Belichtung war die Entwicklung des Anoden- und Kathodenlichtes in der in den Stromkreis eingeschalteten Geissler'schen Röhre durchaus regelmässig, d. h. genau so, wie bei einer Zuleitung ohne Funkenstrecke. Die Form der Entladung ist die „normale.“<sup>1)</sup> Ganz anders bei nicht belichteter Funkenstrecke. In dem Momente, wo das Licht die Platinkugeln verlässt, zieht sich ein grosser Theil des Lichtes, welches bis dahin in dem capillaren Verbindungsstück zusammengedrängt war, aus diesem heraus in die Electrodenräume hinein, wodurch die Helligkeit in der Capillaren stark vermindert erscheint; das Anodenlicht geht nicht mehr von der äussersten Spitze der Electrode aus, sondern umflackert ganz unregelmässig die Anode, das Glimmlicht an der Kathode wird zurückgedrängt, man hat völlig die Erscheinung wie bei Einschaltung einer gewöhnlichen Funkenstrecke. Das Belichten und Nichtbelichten wirkt also gerade so, wie das Aus- und Einschalten einer Funkenstrecke. Im rotirenden Spiegel vergrösserten sich beim Uebergange von Belichtung zu Nichtbelichtung die Abstände der Bilder etwa in dem Verhältnisse 3 zu 4, die Zahl der Entladungen in der Zeiteinheit verminderte sich also im Verhältnisse von 4 zu 3, wobei im ersten Falle die Intervalle der einzelnen Röhrenbilder völlig gleich waren, im Falle der Nichtbelichtung dagegen eine gewisse Inconstanz auch in den Abständen der Bilder zum Ausdrucke kam.

Dieser Unterschied im Charakter der Entladungen bei belichteter und nichtbelichteter Funkenstrecke war auch an derselben direct mit dem Auge wahrnehmbar. Bei Nichtbelichtung war der Uebergang der Electricität zwischen den Kugeln ziemlich ungeordnet und schwankend. Unstet hin- und herbiegende und springende Funkenbahnen, gewöhnlich mehrere stärkere und eine Menge schwächere, waren bemerk-

1) Siehe E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 760. 1883.

bar. Sowie der erste Lichtstrahl den ganzen Zwischenraum erfüllte, schlossen sich sämtliche Entladungen zu einer einzigen zusammen, die in einem völlig geradlinigen, ruhig an seiner Stelle verharrenden, äusserst zarten Lichtfaden die beiden Kugeln verband. Diese Versuche wurden mit gleichem Erfolge sowohl bei Atmosphärendruck, bei mittleren und niederen Drucken angestellt; ferner bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Scheibe der Influenzmaschine und nach wiederholten Umladungen derselben.

Um die soeben beschriebenen Versuche noch weiter zu variiren und zu bestätigen, schalteten wir an Stelle der Spectralröhre ein Telephon, dessen Umwicklung aus mit Kautschuk überzogenen Drähten hergestellt war<sup>1)</sup>, in die Leitung ein. Die so erhaltene Anordnung erwies sich für das weitere Studium der Erscheinung als äusserst bequem und das Kriterium der veränderten Klangerscheinung bei einer Aenderung der Entladungsart als sehr empfindlich. Die bisher erhaltenen Ergebnisse bestätigten sich auch bei dieser Anordnung vollkommen: Bei belichteter Funkenstrecke fanden die Entladungen so regelmässig statt, dass ein vollkommen reiner Ton entstand, dessen Höhe ohne Schwierigkeit bestimmt werden konnte. Bei niederen Drucken war er freilich ziemlich hoch, wenn man die Maschine mit ungeänderter Umdrehungsgeschwindigkeit laufen liess, doch blieb der musikalische Charakter stets bewahrt. Wurden jedoch die ultravioletten Strahlen etwa durch die Fensterglastafel abgeschnitten, so waren sofort die regelmässigen Schwingungen der Platte gestört; das Gehörte war mehr ein Geräusch als ein Ton zu nennen.

Immerhin gelang es wenigstens angenähert ein Urtheil über die Tonhöhe zu gewinnen und zu erkennen, dass dieselbe tiefer als bei der Belichtung war. Genauere Vergleiche der Tonhöhen bei belichteter und nichtbelichteter Funkenstrecke ergaben, dass das Intervall fast genau einer Quarte entsprach, und zwar bei verschiedenen absoluten Tonhöhen,

---

1) M. von Frey u. E. Wiedemann, Ber. der math.-phys. Classe d. kgl. Sächs. Ges. der Wissensch. 1885. p. 184.

d. h. bei den verschiedensten Umdrehungsgeschwindigkeiten der Maschine. Die Belichtung vergrösserte also bei der vorliegenden Anordnung die Zahl der in der Zeitenheit erfolgenden Entladungen etwa im Verhältnisse von 3:4, was in vollster Uebereinstimmung mit den am rotirenden Spiegel erhaltenen Resultaten steht.

Ferner zeigte sich, dass bei dem beschriebenen Vorgange die positive Electrode und die negative Electrode sich nicht gleich verhielten.

Die Verfolgung dieser für das Wesen der Erscheinung wichtigen Thatsache war bei dem bisherigen geringen Abstände der Platinkugeln noch nicht möglich. Bei demselben müssen sich immer Influenzwirkungen der Kugeln aufeinander in störendem Maasse geltend machen. Es wurde daher die obere Kugel bis auf etwa 20 mm von der unteren entfernt, sodass nur die letztere dem Quarzfenster gegenüber stand, die obere dagegen durch die Glaswand vor der Einwirkung des ultravioletten Lichtes dauernd geschützt war, wie es die Fig. 3 darstellt. Bei dieser Anordnung war es im höchsten Grade augenfällig, dass sich die positive und negative Electricität total verschieden verhielten. Durchweg änderte die Entladungsform ihren ganzen Habitus bei Belichtung und Nichtbelichtung, wenn die negative Electricität an der belichteten Kugel eintrat, sie blieb jedoch absolut ungeändert, wenn es die positive Electricität war, welche verwendet wurde.

Die Art der Aenderung bei Belichtung und Nichtbelichtung der negativen Electrodenkugel bestand in Folgendem:

1) Wenn das ultraviolette Licht abgeschnitten war, so war die Funkenbahn unstat und unruhig; der Uebergang der Electricität erfolgte bald auf diesem, bald auf jenem Wege, und zwar in so raschem Wechsel, dass immer mehrere Funkenbahnen infolge der Persistenz des Netzhautindrucks gleichzeitig sichtbar waren. Sowie das ultraviolette Licht Zutritt erhielt, zogen sich sämtliche Entladungen auf eine äusserst scharf gezeichnete, völlig stabile Bahn zusammen. Dabei war der Glanz der Entladung ein intensiv weisser, während vorher dieselbe die gewöhnliche röthliche Farbe

der Büschelentladung in atmosphärischer Luft aufwies. Insbesondere war die Gestalt der Bahn charakteristisch, wenn die Kugeln nicht vertical, sondern schräg übereinander gestellt wurden, was durch Biegen des einen Drahtes leicht zu erreichen war. Es fand dann nämlich beim Uebergange von einer Bahn zur anderen eine Verlegung des Ausgangspunktes der Entladung auf der belichteten Kugel statt. Es wurden Verschiebungen dieses Ausgangspunktes auf der belichteten Kugel nach oben und wieder zurück bis zu  $1\frac{1}{2}$  mm bei abwechselnder Belichtung und Nichtbelichtung bemerkt. Bei Belichtung stand der feine Lichtfaden senkrecht zur Oberfläche der Kathodenkugel und bog sich nach der Anode hin sanft um, der er dann in genau centraler Richtung zustrebte. Bei Nichtbelichtung schlugen die Funken in unsteten Bogen über, welche sich unregelmässig um eine mittlere Bahn gruppirten, die etwa die Mitten beider Kugeln auf dem kürzesten Wege verbanden. Man sieht, dass, während das Verhalten der nichtbelichteten Funkenstrecke das einer gewöhnlichen war, mit der Belichtung aber ein ganz neues Phänomen eintrat.

Bei Belichtung der positiven Electrode wurde nie eine Veränderung in der Art der Entladung bemerkt; dieselbe war bei Belichtung und Nichtbelichtung gleich unregelmässig und glich in dieser Beziehung vollkommen der der negativen Electricität bei Nichtbelichtung. Täuschungen waren dabei ausgeschlossen, weil bei Anwendung der Glasscheibe die Gesamthelligkeit, bei der das Phänomen beobachtet wurde, fast dieselbe blieb. Dieser schon mit dem Auge direct leicht zu verfolgende Unterschied fand auch bei den übrigen Hilfsmitteln der Prüfung den schärfsten Ausdruck.

2) Wurde das Telephon benutzt, so hörte man bei belichteter negativer Electrode wie vorhin einen deutlichen, völlig regelmässigen Ton, dessen Höhe eine ganz bestimmte war, wenn die Maschine gleichmässig gedreht wurde. Wurde die Glasscheibe vor die Lampe gezogen, so trat ein unregelmässiges Knattern ein, welches sich einem ausgesprochen tieferen Tone mehr oder weniger stark beismischte. Die Belichtung der positiven Electrode hatte auch hier keinen Einfluss.



3) Bei Einschaltung der Geissler'schen Röhre zeigte sich die grösste Regelmässigkeit und Beständigkeit in der Entladungsform bei belichteter negativer Electrode; es war, als ob die Funkenstrecke überhaupt ausgeschaltet gewesen wäre. Beim Abschneiden des Lichtes trat sofort dasselbe Flackern in der Entladungsröhre ein, welches schon oben geschildert wurde; vor allem war es auch hier das blaue negative Glimmlicht, welches sich, während es vorher vollkommen regelmässig ausgebildet war, auf ein Minimum reducirte und regellos die Kathode umflackerte, während ungeschichtetes, unruhiges röthliches Licht in dem Electrodenraume vordrang.

Beim Uebergange von positiver Electricität war die Entladung bei Belichtung und Nichtbelichtung gleich unregelmässig.

Diese Versuche zeigen also, dass es ausschliesslich die negative Electricität ist, welche die oben beschriebenen Veränderungen im Uebergange der Entladungen bedingt; dass in dem früheren Falle dieser Unterschied der beiden Electricitäten nicht so klar zum Ausdruck kommen kann, liegt lediglich in störenden Momenten begründet. Wenn die Kugeln sehr nahe bei einander liegen, so ist es selbst bei der sorgfältigsten Aufstellung nicht zu vermeiden, dass die durch Influenz geladene abgeleitete negative Kugel nicht ebenfalls Spuren von ultravioletttem Lichte empfängt. Man ist nie sicher, dass nicht durch störende Reflexe hier die Bedingungen zum Austritt der negativen Electricität bei Belichtung und Nichtbelichtung verändert werden, was einen Wechsel namentlich im Ton der Entladungen hervorbringen muss, selbst dann, wenn die positive Electricität übergeht.

Sind diese störenden Momente vermieden, so zeigt sich mit grösster Regelmässigkeit, dass durch die Belichtung mit ultravioletttem Lichte die Entladungen in einer Funkenstrecke, welche bei Nichtbelichtung unregelmässig, abgerissen, scharf und geräuschvoll sind, regelmässig gleichförmig und ruhig werden, jedoch nur beim Uebergange der negativen Electricität.

Die Intensität dieser Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf den Uebergang der negativen Electricität ist

bei gleichem Abstand der Kugeln nicht unter allen Bedingungen gleich stark; sie hängt erstens ab von dem Druck der Gasatmosphäre, in der die Entladungen übergehen, zweitens von der Art der Belichtung und endlich von der Natur des Gases, in welchem sich die Entladungen abspielen.

Bei einem gewissen mittleren Drucke (von ca. 30 bis 40 cm Quecksilber bei Luft) ist die Einwirkung am stärksten, bei höheren Drucken wird sie geringer, noch schneller vermindert sich ihre Intensität bei abnehmenden Drucken. Um ein Bild von dem Gange der Erscheinung bei verschiedenen Drucken zu geben, theilen wir die Ergebnisse nach dem Beobachtungsjournal mit, bei einer Reihe, welche in atmosphärischer Luft angestellt und mehrfach sowohl in aufsteigender, wie in absteigender Reihenfolge wiederholt und controllirt wurde:

Druck: 735 mm (Atmosphärendruck); negative Electricität und positive Electricität geben bei abwechselndem Belichten und Nichtbelichten keinen deutlichen Tonunterschied, dagegen ist deutlich ein Unterschied zu sehen: wenn negative Electricität übergeht, bei Belichtung ein deutlicher scharfer Lichtfaden, bei Nichtbelichtung unregelmässiges Hin- und Herspringen der Funkenbahn, sodass infolge der Nachdauer der Empfindung immer mehrere gleichzeitig zu sehen sind.

605 mm: bei negativer Electricität zwei Töne zu hören: ein höherer bei Belichtung, der tiefere (nicht ganz so reine) setzt im Momente der Nichtbelichtung ein; Intervall etwa ein halber Ton. An der Funkenstrecke und der eingeschalteten Geissler'schen Röhre grosser Unterschied zu bemerken. Positive Electricität Geräusche im Telephon; kein Unterschied.

505 mm: negative Electricität: Ton bei Belichtung und Nichtbelichtung; belichtet (etwa einen ganzen Ton) höher. Positive Electricität: Knattern im Telephon, Unterschied nicht zu bemerken bei Zulassen und Abschneiden des Lichtes, ebensowenig an der Funkenstrecke selbst und in der der Geissler'schen Röhre zu sehen.

435 mm: negative Electricität; belichtet: Ton; feine Funkenstrecke; unbelichtet: Schwanken des Tones (stark mit

Rasselgeräuschen gemischt), Entladung unruhig. Positive Electricität: kein wesentlicher Unterschied in der Entladungsform derselben.

405 mm: negative Electricität grosser Unterschied, indessen immer Ton bei Belichtung (Ton höher) und Nichtbelichtung (Ton tiefer). Positive Electricität: in beiden Fällen unregelmässiges Geknatter.

334 mm: negative Electricität: belichtet, Ton höher als nicht belichtet; kein Geräusch; die Entladung geht in einer stabilen, regelmässig gekrümmten Bahn über (ein Viertel derselben ist sanft nach der belichteten Kugel hin umgebogen, die übrige Länge geradlinig). Positive Electricität: kein Unterschied, grosse Zahl einzelner Funkenbahnen.

285 mm: negative Electricität: grosser Unterschied im Ton; Zucken in der Geissler'schen Röhre bei Nichtbelichtung der Funkenstrecke, Nichtzucken bei Belichtung. Positive Electricität: Nichts.

275 mm: negative Electricität: grosser Unterschied; bei Belichtung reiner Ton, bei Nichtbelichtung sehr stark mit Geräuschen vermischt. Beim Uebergang von Nichtbelichtung zu Belichtung streckt sich die Funkenbahn und nimmt regelmässige Gestalt an; dabei hebt sich die Ansatzstelle an der belichteten Kugel (Eintrittsstelle der negativen Electricität in die Funkenstrecke) um fast  $1\frac{1}{2}$  mm. Positive Electricität: kein Unterschied.

230 mm: negative Electricität: Belichtung: Ton, regelmässige Entladungsform in der Geissler'schen Röhre; Nichtbelichtung: Geräusch, Zucken. Kleine Verschiebung der Ansatzstelle, an der positiven bleibt sie stehen. Positive Electrode: kein oder nur sehr minimaler Unterschied.

160 mm: negative Electrode; Unterschied: Tonintervall ganzer Ton; Gestaltsänderung der Funkenbahn klein. Positive Electrode: Nichts.

120 mm: negative Electrode; die Gestaltsänderung klein; der Tonunterschied sehr deutlich, Intervall ein halber Ton. Positive Electrode: Nichts.

100 mm: negative Electrode: ganz kleiner Unterschied. Positive Electrode: Nichts.

58 mm: negative Electrode: minimaler Unterschied. Positive Electrode: Nichts.

Bei noch niedrigeren Drucken ist kein Unterschied auch bei Belichtung der negativen Electrode mehr zu hören.

Man sieht also, dass bei allmählich abnehmendem Drucke die Intensität der Einwirkung erst zunimmt, dann aber wieder abnimmt. Dieser allgemeine Gang der Erscheinung zeigt sich sowohl bei gewöhnlicher, direct dem Zimmer entnommener und darum etwas feuchter Luft, als auch bei sorgfältig durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneter Luft, bei Wasserstoff und Kohlensäure, nur dass die Maximalwirkung in den einzelnen Fällen bei verschiedenen Drucken liegt, und, wie weiter unten näher erörtert werden wird, der absolute Betrag dieser Erscheinung ein sehr verschiedener ist. Es genüge, eine der angestellten Versuchsreihen in extenso mitgetheilt zu haben. Nur sei noch hervorgehoben, dass auch bei dieser Versuchsreihe, sowie den später zu erwähnenden mit anderen Gasen als Luft die Maschine wiederholt umgeladen wurde; desgleichen wurden die Rollen der beiden Electrodenkugeln öfter getauscht, d. h. bald die obere nicht belichtete, bald die untere belichtete zur abgeleiteten gemacht; immer konnte constatirt werden, dass nur dann eine Wirkung des Lichtes bemerkbar ist, wenn die belichtete Kugel die Kathode ist.

Die Stärke des vom Licht auf die Entladungen ausgeübten Einflusses hängt aber weiter sehr wesentlich von der Art der Belichtung der Kugel, wo die negative Electricität eintritt, und der Lage der Funkenbahn zu der von den Strahlen getroffenen Stellen ab. Von dem letztgenannten Einflusse kann man sich leicht durch Drehen des Schriffes, welcher die aus der Axe des Zuleitungsrohres herausgebogene Kugel trägt, überzeugen, wenn diese Kugel die nicht-belichtete ist, die Ansatzstelle auf der belichteten (negativen) Kugel bei dieser Drehung also herumwandern muss, entsprechend den wechselnden Azimuthen der Funkenebene. Bei einer solchen Drehung konnte man im Telephon sehr deutlich eine Veränderung des Toncharakters sowie der Ton-

höhe selbst constatiren, ein Zeichen dafür, dass, da an der Auswahl der verwendeten Strahlen nichts geändert wurde, eine gewisse Beziehung zwischen der Lage der Funkenbahn und der Licht- und Schattengrenze auf der Kugel existiren musste. Ausserdem wurden aber die deutlichsten Veränderungen in dem Unterschiede, der bei Belichtung und Nichtbelichtung bemerkbar war, erkannt, wenn durch Heben und Senken des Flammenbogens verschiedene Teile desselben zur Wirksamkeit gelangten. Um einen näheren Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen und namentlich die Frage zu entscheiden, welcher Theil des Voltabogens es ist, dem hauptsächlich die beobachteten Wirkungen zuzuschreiben sind, eignete sich die Anordnung mit den eingeschlossenen Kugeln nicht. Es wurden diese Verhältnisse daher einmal an zwei grösseren Messingkugeln von 14 mm Durchmesser, ferner bei Gegenüberstellung von Platte und stumpfer Spitze, endlich bei Anwendung einer Spitze gegenüber einer anderen Spitze in freier atmosphärischer Luft näher untersucht.

Wurden die beiden Messingkugeln an Stelle des cylindrischen Glasrohres mit den beiden Platinkugeln gesetzt, so zeigte sich bei 4 mm Distanz im Falle des Ueberganges der negativen Electricität ein grosser Unterschied bei Belichtung und Nichtbelichtung, der sich auch schon ohne Telephon mit dem Ohr wahrnehmen liess (höherer Ton resp. tieferer Ton stark mit Geräusch gemischt [Intervalle etwa ein ganzer Ton], und dementsprechend ein Funkenbüschel in dem einen Falle, eine einzige stabile Funkenbahn in dem anderen)<sup>1)</sup>; bei positiver Electricität war kein Unterschied zu bemerken. Bei  $4\frac{1}{2}$  mm Entfernung zeigte sich dasselbe, bei 3 mm war der Unterschied im Falle der negativen Electricität noch grösser als bei den weiteren Distanzen (Intervall im Telephon beinahe eine Terz). Hierbei wurde auf der nicht zur Erde abgeleiteten Kugel, an der also die Electricität eintrat, ein scharfes Bild der Kohlen und des zwischen ihnen befindlichen schwächer leuchtenden Lichtbogens projicirt.

1) Eine ähnliche Beobachtung hat auch Hr. Hertz (Sitzungsber. der Berl. Akad. 1887. p. 895) in einer kurzen Notiz soeben mitgetheilt.

Wenn nur eine Spur des directen Lichtes<sup>1)</sup> oder ein nicht zu schwacher Reflex von der beleuchteten Kugel her die nicht-beleuchtete trifft, so wird das Phänomen unrein. Wenn z. B. die nicht abgeleitete Kugel positiv geladen wird, und die Lichtstrahlen durch eine Linse auf dieselbe geworfen werden, so kann hierbei Licht auf die durch Influenz negativ geladene zur Erde abgeleitete Kugel reflectirt werden. Dann wird auch an diesen die Entladung eingeleitet und es zeigen sich deshalb hier secundär bei Belichtung und Nichtbelichtung der positiven Electrode ähnliche Unterschiede wie früher bei der negativen. Es empfiehlt sich daher die Aufstellung der Kugeln so zu wählen, dass ihre Centrale gegen die Richtung der auffallenden Strahlen etwas geneigt ist und die Stelle, wo die Funkenbahn die zur Erde abgeleitete Kugel trifft, möglichst weit in die nichtbeleuchtete Hälfte derselben hineinrückt. Wenn man die Stellung der Kugeln so regulirt hat, dass das Phänomen in völliger Reinheit auftritt und dann das Bild des Kohlenbogens mittelst eines unmittelbar auf die Stelle der belichteten Kugel, von der die Entladung ausging, aufgelegten Papierstreifens aufhängt, so findet man jedesmal, dass genau das Bild des obersten (heissesten) Randes der hohlbrennenden positiven Kohle an die Stelle der Oberfläche fällt, von wo der stetige Lichtfaden bei der Belichtung ausgeht. Umgekehrt kann man sich leicht davon überzeugen, dass das Phänomen an Intensität und Regelmässigkeit einbüsst, wenn es nicht der bezeichnete Theil ist, welcher auf die Kugeln fällt. Es ist also weniger der schwachleuchtende eigentliche Bogen, welcher die intensivste Wirkung ausübt, als vielmehr der ihm unmittelbar benachbarte Rand der positiven Kohle. Diese an den Kugeln erhaltenen Ergebnisse wurden völlig durch die mit Platte und Spitze angestellten bestätigt. Stets wenn die Spitze beleuchtet wurde und an ihr, sei es direct, sei es durch Influenzwirkung, negative Electricität angehäuft war, war eine deutliche Wirkung des ultravioletten Lichtes bemerkbar. Bei Belichtung der Platte waren die Ergebnisse

1) Auf diese störenden Reflexe muss auch bei weiter voneinander abstehenden Kugeln geachtet werden.

nicht so klar, was in der eigenthümlichen Form der Entladungen bei Gegenüberstellung von Spitze und Platte seinen Grund haben mag. Sehr deutlich war das Phänomen bei Gegenüberstellung zweier Halbkugeln, welche durch Abrundung der Enden zweier 5 mm dicker Messingdrähte gebildet wurden. Auch in diesem Falle war die Wirkung am deutlichsten, wenn das Bild des heissesten Theils der Kohlen auf die Ansatzstelle der Funkenbahn fiel, und zwar zeigte sich hier deutlicher als bei den grossen Kugeln, dass die halbkugelförmigen Flächen so gegen die von der genannten Stelle kommenden Strahlen orientirt sein müssen, dass die Ansatzstelle der Funkenbahn möglichst nahe der Lichtgrenze, wo die Strahlen tangential auffallen, liegt, die Funkenbahn selbst also in ihrem der belichteten Kugel nächsten Theile senkrecht gegen die tangirenden Strahlen steht. Um hierbei möglichst den störenden Einfluss einer directen Beleuchtung auch der abgeleiteten Spitze zu vermeiden, ist es am vortheilhaftesten, die Spitzen nicht axial einander gegenüber zu stellen, sondern die nicht Belichtete schräg vor die Belichtete, weil dadurch von der ersten gerade der Theil im Schatten liegt, wo der Funken aufliegt. Man erhält dadurch den in Fig. 4 dargestellten charakteristischen Verlauf der Funkenbahn beim Zutritt der ultravioletten Strahlen *L*. Sowie die genannten Beleuchtungsbedingungen beachtet sind, tritt das Phänomen mit grösster Regelmässigkeit auf; die Erscheinung versagt, wenn eine der Bedingungen nicht mit aller Sauberkeit erfüllt ist.

Dass Hr. Hertz, wenn er als erregendes Licht das von einer activen Funkenstrecke ausgehende benutzte, keinen solchen Schwierigkeiten begegnete, dürfte sich daraus erklären, dass hier die ganze Strecke und nicht nur ein kleiner Theil derselben erregende Strahlen aussendete.

Schon mehrere der mitgetheilten Beispiele haben erkennen lassen, dass die Grösse des Unterschiedes in der Zahl der in der Zeiteinheit durch die Funkenstrecke gehenden Einzelentladungen der negativen Electricität bei Belichtung und Nichtbelichtung sehr verschieden ist, je nach dem Abstände der beiden Oberflächen, zwischen denen die Entladung über-



geht. Dieser Unterschied in den relativen Zahlen der Einzelentladungen findet seinen einfachsten Ausdruck in dem Intervalle der ihnen entsprechenden Töne. So wurde im Falle der kleinen Platinkugeln bei der Entfernung von 2 mm das Intervall zu einer Quart geschätzt, bei 3 mm Abstand betrug dasselbe im günstigsten Falle nur einen ganzen Ton. Bei den abgerundeten Messingdrähten erhielt man bei 1 mm Abstand einen Tonunterschied von einer Quinte, bei 2 mm war das Intervall ein ganzer Ton, bei 3 mm war der Unterschied schon sehr schwach, es mochte ihm das Tonintervall eines halben Tones entsprechen, bei noch grösseren Abständen war im vorliegenden Falle kein Unterschied mehr wahrzunehmen. Zunächst haben diese Zahlen nur Bedeutung für den vorliegenden Fall, wo in Luft und bei Atmosphärendruck operirt wurde; doch wurde dieselbe Erscheinung auch bei anderen Gelegenheiten constatirt.

Wir können versuchen, uns im Allgemeinen von diesem Verhalten der Entladungen der Belichtung gegenüber Rechenschaft zu geben. Aus den bisher mitgetheilten Ergebnissen geht hervor, dass das Licht, die negative Elektrode treffend, die Bedingungen zum Austritt der negativen Electricität aus der Kathode, an welcher überhaupt unter sonst gleichen Verhältnissen der zum Beginn der Entladung erforderliche Antrieb kleiner ist, als an der Anode, wesentlich erleichtert. Dieser Antrieb entspricht aber nach den Gesetzen der Schlagweite der Wirkung aller Electricitäten des Systems auf die auf der Einheit der Oberfläche an der kritischen Stelle aufgehäufte Electricitätsmenge. Je grösser die letztere ist, z. B. an stärker gekrümmten Stellen, oder bei Annäherung der Electroden infolge der Influenz an den gegenüberliegenden Stellen derselben, desto stärker wird auch der die Entladung fördernde Einfluss der Belichtung sein, desto kleiner brauchen relativ die zu Entladung der Electroden zugeführten Electricitätsmengen zu sein. Eine genauere Theorie wird sich indess erst nach weiteren quantitativen Messungen, welche wir auszuführen beabsichtigen, geben lassen.

Die blosse Belichtung der Luftstrecke für sich zwischen den Electroden hat keinen Einfluss; davon haben wir uns

dadurch überzeugt, dass wir den Strahlenkegel zwischen die Kugeln fallen liessen, und diese selbst dabei durch Papierstreifen beschatteten. Auch wenn eine kleine Diaphragmaöffnung zwischen die Kugeln so projecirt wurde, dass die Kugeln selbst kein Licht empfangen, trat das Phänomen nie ein. Stets musste die Stelle auf der Kugel selbst getroffen werden, von der die Entladung ausging, wenn ein Einfluss der Belichtung bemerkbar werden sollte.

Alle bisherigen Resultate, welche ausschliesslich in Luft angestellt wurden, erfahren eine Bestätigung durch Versuche in reinem, electrolytisch gewonnenen Wasserstoff, der durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet worden war. Damit man sicher sein konnte, dass von den Platin-kugeln jede Spur der adhärirenden und adsorbirten Luft entfernt war, wurden vor dem Einleiten des Wasserstoffs kräftige Entladungen des Inductoriums bei grosser Evacuation des gesammten Raumes durch die Funkenstrecke geschickt; die Glasmäntel an den Zuleitungen verhinderten dabei, dass die Entladung von anderen Stellen als den Kugeln ausging. Waren auf diese Weise die Kugeln eine Zeitlang gereinigt worden, so wurde der Wasserstoff zugelassen und mit ihm das ganze Gefäss ausgespült; er wurde wieder unter fortwährendem Durchgehen der Entladungen ausgepumpt und das vorige Verfahren noch einige Male wiederholt. Die Funkenbahnen hatten eine intensiv rothe Farbe. Wenn sie sich bei Belichtung zu einer einzigen zusammenschlossen, war ihr Glanz ein sehr grosser; sie zeigten dann mehr eine weissliche Farbe. Die Erscheinung ist in Wasserstoff gegen störende Reflexe und Influenzwirkungen noch empfindlicher als in Luft. Die Form der Entladung in den Fällen, wo sich die Einwirkung der Bestrahlung hauptsächlich äussert, ist nicht ganz die gleiche wie bei Luft. Hier ist es ein zartes Büschelchen, welches von der positiven Kugel ausgeht und der negativen zustrebt; es erreicht dieselbe nicht und der Unterschied bei Belichtung und Nichtbelichtung ist der, dass im ersten Falle das Büschel sich ganz zusammenzieht, etwa auf  $\frac{1}{3}$  seiner Länge bei Nichtbelichtung, dabei auch an Breite einbüsst und bei diesem Hineinziehen in die Kugel deutlich seine

Farbe wechselt, nämlich aus einem sanften Roth in ein glänzendes Weiss übergeht. Diese Erscheinung ist besonders deutlich bei Drucken in dem Intervalle von 20 bis 55 cm Quecksilber. Die bemerkten Tonintervalle sind noch bedeutender als bei Luft (eine Sext bei 244 mm Druck und 20 mm Kugelabstand), überhaupt ist die Einwirkung der Lichtstrahlen bei Wasserstoff noch viel deutlicher ausgesprochen, als bei Luft. Das Maximum der Wirkung liegt bei unserer Anordnung bei Wasserstoff etwa in den Druckgrenzen von 200 bis 300 mm; bei 124 mm war die Wirkung schon recht schwach, indessen konnte sie bis hinab zu 50 mm Druck verfolgt werden. Bei diesem Drucke lag der sehr hohe Ton, der beim Uebergange der negativen Electricität zu hören war, beinahe schon an der Grenze des Hörvermögens; gleichwohl konnte man constatiren, dass der Tonunterschied bei Belichtung und Nichtbelichtung noch einen ganzen Ton betrug. Ist der Wasserstoff mit etwas Luft gemischt, so überwiegen bei niedrigen Drucken die der Luftercheinung zukommenden Eigenthümlichkeiten der Entladung, bei höheren Drucken die dem Wasserstoff angehörigen.

Noch günstigere Resultate als mit Wasserstoff liessen sich mit Kohlensäure erzielen. Hier waren die Unterschiede beim Austritt der negativen Electricität, wenn das Licht zugelassen oder abgeschnitten wurde, von etwa 75 mm an aufwärts sehr deutlich. Auch hier blieb, wie bei dem Wasserstoff und der Luft, die Erscheinung unverändert, wenn die abgeleitete und nicht abgeleitete Kugel mit einander vertauscht wurden. Bei den Versuchen mit Kohlensäure konnte mit bestem Erfolge ausserhalb des Glascyinders operirt werden, und es genügte, einen Strom getrockneter Kohlensäure zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers hindurchfliessen zu lassen. Tritt die negative Electricität an der zu belichtenden Kugel ein, so ist der Unterschied bei Belichtung und Nichtbelichtung ganz ausserordentlich gross. Bei Belichtung hat man eine zwar unregelmässig, aber mit mässigem Geräusche erfolgende gleichmässige Entladung (bei 2,5 mm Kugelabstand). Sowie die Strahlen abgeschnitten wurden, wird die Entladung schmetternd. Die positive Elec-

tricität gibt wiederum keine Unterschiede, abgesehen von solchen, die durch Störungen hervorgerufen sind.

Das wichtigste Ergebniss der Versuche mit Kohlensäure ist nun aber, dass es nicht ausschliesslich die äussersten ultravioletten Strahlen sind, welche die erwähnte Erscheinung hervorrufen können, sondern dass auch den sichtbaren Strahlen diese Wirkung in hohem Masse zukommen kann, was die grosse Deutlichkeit des Phänomens gerade bei Kohlensäure unzweifelhaft erkennen liess. Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Vor die Lampe wurde eine Glastafel gesetzt; dabei änderte sich der Charakter der Entladung nicht unbeträchtlich, es waren sämtliche ultravioletten Strahlen abgeschnitten. Wenn nun aber auch die sichtbaren Strahlen durch Vorhalten und Wegziehen eines Brettes abwechselnd abgeschnitten und zugelassen wurden, so war hier noch ein sehr deutlicher Unterschied wahrzunehmen. Es waren also durch das Glas noch bei weitem nicht alle wirksamen Strahlen abgehalten worden. Dem entsprach die leicht festzustellende Thatsache, dass beim abwechselnden Vorhalten und Wegziehen der Glastafel der Unterschied bei weitem nicht so stark war als bei entsprechenden Operationen mit dem Brette. Um die Spectralregion näher festzustellen, welche dabei vorzugsweise in Betracht kam, wurden verschiedene gefärbte Gläser und gefärbte Gelatineplatten an Stelle des Brettes verwandt. Alle rothen Gläser, desgleichen die grünen verhielten sich wie das Brett; dagegen schnitten blaue und violette Gläser die wirksamen Strahlen nicht ab, sondern dämpften sie nur etwas. Mit Rücksicht auf die Absorptionsfähigkeit des Glases für ultraviolettes Licht scheint uns hiernach festzustehen, dass bei Kohlensäure die wirksamen Strahlen in dem Gebiete zwischen den Linien *G* bis *K* des Sonnenspectrums enthalten sind. Dass es nicht etwa die Wärmestrahlen sein konnten, welche in diesem Falle das Phänomen bedingten, konnte man leicht direct nachweisen: Wurde erst eine Glastafel vor die Lampenöffnung gebracht und dann eine Alaunplatte, so war beim Vorbringen der letzteren kein Unterschied zu bemerken; die Alaunplatte liess

also alle Strahlen, welche in diesem Falle wirksam waren, hindurch. Sie absorbiert aber alle Wärmestrahlen. Auch das Dazwischenbringen eines Glastroges, der eine  $2\frac{1}{3}$  cm dicke Schicht einer Alaunlösung enthielt, beeinträchtigte die Wirkung des durch Gas gegangenen Lichtes nicht in merklichem Grade.

Diese Versuche mit vorgestellter Glastafel und erst nachherigem Abschneiden auch der sichtbaren Strahlen wurden bei Luft wiederholt. Auch hier war mitunter ein Unterschied noch zu bemerken, derselbe war aber erheblich kleiner als bei Kohlensäure. Die Versuche sind bei Luft übrigens so subtil und die zum sicheren Auftreten der Erscheinung nöthigen Bedingungen oft so schwer zu treffen, dass, so sicher die positiven Resultate sind, die negativen in dem eben erwähnten Falle nicht als beweiskräftig angesehen werden können. Es ist daher anzunehmen, dass auch bei Luft an der Wirkung eine Reihe von Strahlen theilhaftig ist, welche dem sichtbaren Theile viel näher liegen, als die von Hrn. Hertz bezeichneten. Bei seinen Versuchen, den ersten auf diesem Gebiete, war der Natur der Sache nach die Anordnung nicht so empfindlich, dass diese Erscheinung beobachtet werden konnte.

Was zum Schluss die Vorstellung betrifft, welche wir uns auf Grund der mitgetheilten Versuche über das Wesen des geschilderten Phänomens gebildet haben, so ist zunächst zu bemerken, dass nach unserer Meinung die Erklärung der Erscheinung durch Absorptionswirkungen der die Electrodenkugeln umgebenden und an ihnen durch Adsorption verdichteten Gase, die eventuell sich loslösen, zurückzuweisen ist. Der Grund für die Unzulänglichkeit eines derartigen Erklärungsversuches (wie er in neuester Zeit von Hrn. Arrhenius<sup>1)</sup> versucht worden ist) liegt offenbar in dem übereinstimmenden Verhalten so verschiedenartiger Gase, wie Luft, Wasserstoff und Kohlensäure, umsomehr, als schon die kleinsten Quantitäten activen Lichtes, auf die richtige Stelle gelenkt, die beschriebenen Erscheinungen hervor-

1) S. Arrhenius, Wied. Ann. 32. p. 545. 1887.

rufen. Dadurch wird gleichzeitig die Zurückführung der Erscheinung auf Dissociationswirkungen äusserst unwahrscheinlich. Bedenkt man, wie ausserordentlich viel weniger der Wasserstoff die ultravioletten Strahlen absorbiert, als z. B. die Luft, welche nach Cornu von der Wellenlänge 290 an abwärts überhaupt keine Strahlen mehr durchlässt, so kann die grössere Empfindlichkeit der Entladungen in einer Wasserstoffatmosphäre den Wirkungen des ultravioletten Lichtes gegenüber unmöglich in einer Absorption dieser Strahlen gesucht werden. — Auch eine Aenderung der Ladung der Electrodenoberfläche durch die etwa durch das Licht bewirkte Veränderung der darauf befindlichen Gasschichten u. dergl. ist nicht anzunehmen. Die durch die Belichtung hervorgerufene Erniedrigung des zum Uebergang nöthigen Potentials ist z. B. in dem auf p. 244 beschriebenen Versuche gleich der Erniedrigung gefunden worden, welche das Potential erfährt, wenn man von einer 3 mm langen Funkenstrecke zu einer solchen von 2 mm zwischen 14 mm grossen Kugeln übergeht. Dies entspricht nach den Versuchen von Baille<sup>1)</sup> einer Aenderung des Potentials von etwa 10 Volts, was alle zwischen heterogenen Körpern beobachteten Potentialdifferenzen weit übertrifft. Auch würde eine solche Aenderung wohl nicht sofort mit Aufhören der Belichtung verschwinden.

Das wesentlichste Moment für eine Erklärung der Erscheinung scheint uns in dem bei allen unseren Versuchen aufs Unzweifelhafteste bewiesenen Umstande zu liegen, dass es nur die negative Electricität ist, welche allein eine Beeinflussung durch die Lichtstrahlen erkennen lässt. Einer von uns<sup>2)</sup> hat bei einer früheren Gelegenheit nachzuweisen gesucht, dass den Kathodenstrahlen Undulationsbewegungen des Lichtäthers zu Grunde liegen von einer Schwingungsdauer, welcher dieselbe Grössenordnung zukommt wie den Lichtschwingungen. Die Wellenlängen des Kathodenlichtes müssen in verschiedenen Gasen verschiedene sein. Der eigenthümliche Umstand, dass die Kathodenstrahlen wesentlich nur nach einer Richtung hin, die im Strahlungspunkte senkrecht zur Oberfläche

1) Vgl. G. Wiedemann, *Electricität*. 4. p. 657.

2) E. Wiedemann, *Wied. Ann.* 20. p. 781. 1883.



steht, sich verbreiten, scheint darauf hinzudeuten, dass nahe der Oberfläche in den Körpermoleculen selbst schon jene Schwingungen bis zu einem gewissen Grade präformirt sind. Die Kathode ist nicht als ein leuchtender Körper, sondern als eine Wellenfläche aufzufassen, von deren einer Stelle die Kathodenstrahlen ausgehen. Die Gelegenheit zur Bildung von Kathodenstrahlen ist daher immer und überall da, wo electriche Entladungen erfolgen, gegeben, nur können freilich diese Strahlen nur unter gewissen Bedingungen (des Druckes z. B.) austreten. Wenn man sich diesen Bedingungen in irgend einer Weise nähert, wenn also die Kathodenstrahlen eben im Begriffe sind, sich auszubilden, dann kann es nicht verwundern, dass mit den Schwingungen der Kathodenstrahlen isochrone Aetherschwingungen oder Lichtstrahlen von gleicher Wellenlänge mit ihnen, welche die Körperoberfläche an der Stelle treffen, wo sich eben Kathodenstrahlen bilden wollen, diesen Vorgang unterstützen, d. h. zur Auslösung der gleichschwingenden Kathodenstrahlen Veranlassung geben. Das untersuchte Phänomen würde daher zu der Classe jener Erscheinungen gehören, wo durch synchrone Schwingungsvorgänge Bewegungen gleichgestimmter materieller Systeme angeregt werden, wie beispielsweise bei gleichtemperirten Stimmgabeln oder bei der Auslösung eines Explosionsvorganges durch eine Explosionswelle, welche der analog ist, welche der Explosionsvorgang selbst hervorbringt. Dass es in verschiedenen Gasen verschiedene Spectralbezirke sind, welche sich am meisten wirksam erweisen, steht mit der gemachten Annahme in vollstem Einklange, denn die Kathodenstrahlen werden in den verschiedenen Gasen wesentlich verschiedene Wellenlängen besitzen. Dass die Wirkung bei verschiedenen Drucken eine verschieden grosse ist, hängt mit den verschiedenen Stadien zusammen, in denen in den einzelnen Gasen die Entwicklung der Kathodenstrahlen bei den verschiedenen Drucken begriffen ist. Sie muss zunächst mit abnehmenden Drucken wachsen, weil man sich immer mehr den Bedingungen nähert, welche der Kathodenstrahlenentwicklung günstig sind. Von einem gewissen Drucke an muss aber dieser unterstützende Einfluss des Lichtes wieder abnehmen, weil von da an die Entwicklung der Kathodenstrahlen an sich



leicht genug vor sich geht, sodass die Unterstützung durch die gleichschwingenden Lichtstrahlen nicht wesentlich mehr ins Gewicht fällt. Dass auch in Gasen von gewöhnlicher Dichtigkeit der Einfluss der Bestrahlung wahrzunehmen ist, beruht darauf, dass auch bei diesen jede Entladung und Ausgabe von negativer Electricität mehr oder weniger von Kathodenstrahlen begleitet sein kann, die freilich schon nach sehr kurzen durchlaufenen Strecken des Gases von diesen absorbiert worden sind. Wie der Einfluss der verschiedenen Entfernungen auf die Wirksamkeit der Lichtstrahlen zu erklären ist, wurde schon oben angedeutet. Dass gerade der heisseste Theil des electrischen Kohlenbogens es ist, welcher sich als besonders wirksam erweist, ist bei der hier dargelegten Auffassung der Erscheinung ohne weiteres verständlich. Es muss eine Strahlengattung, welche ihrer Wellenlänge nach sich überhaupt dazu eignet, einen um so energischeren Einfluss ausüben, je grösser die Amplitude ihrer Schwingungen ist. Nachdem dann einmal die Kathodenstrahlen ausgetreten sind, folgt ihnen in dem durch sie veränderten Gase die gewöhnliche Entladung.

Der Einfluss der Entladung in Gasen auf eine transversale Entladung, wie sie von Hittorf<sup>1)</sup>, Svante Arrhenius<sup>2)</sup> und Schuster<sup>3)</sup> beobachtet worden ist, und die schon bei schwachen electromotorischen Kräften eintreten kann, beruht wohl auch auf den hier erwähnten Ursachen, nur dass die Kathodenstrahlen oder die gewöhnliche Entladung selbst dabei die Rolle der beleuchtenden Strahlen übernehmen.

Weitere Untersuchungen über die Entladungen hoffen wir demnächst mittheilen zu können.

Physik. Institut d. Univ. Erlangen, 12. Dec. 1887.

---

1) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 614. 1879.

2) S. Arrhenius, Wied. Ann. 32. p. 545. 1887.

3) Schuster, Proc. Roy. Soc. Lond. 42. p. 371. 1887.

## II. Ueber die thermische Veränderlichkeit des Daniell'schen Elements und des Accumulators; von Georg Meyer.

(Hierzu Taf. III Fig. 5–10.)

Ueber die thermische Veränderlichkeit des Daniell'schen Elements liegen bis jetzt noch wenige Angaben vor, welche von Lindig<sup>1)</sup>, Voller<sup>2)</sup>, und von Helmholtz<sup>3)</sup> gemacht sind, und eine Veränderlichkeit des Temperaturcoefficienten mit der Concentration der angewandten Lösung ist nur von v. Helmholtz beim  $\text{ZnSO}_4$ -Element festgestellt. Aufgabe der folgenden Arbeit ist es, das Verhalten des Temperaturcoefficienten am  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{ZnSO}_4$ -Elemente festzustellen und ausserdem zu untersuchen, ob der Temperaturcoefficient des Elements gleich ist der Summe der Temperaturcoefficienten, welche an den einzelnen Contactstellen des Elements auftreten.

### Das Material und die Anordnung der Versuche.

Um constante Resultate zu erhalten, wurde auf die Reinheit der angewendeten Substanzen die grösste Sorgfalt verwendet. Die Metalle wurden sämmtlich electrolytisch dargestellt aus Zinksulfat und Kupfersulfat. Es wurden Kupferdrähte von etwa 1 mm Durchmesser sehr stark mit Kupfer überzogen und nur verwandt, so lange die Ueberzüge frisch waren. Ferner wurden Zinkstreifen angefertigt von etwa 5 cm Länge und 4 mm Breite, an Kupferdrähte angelöthet und dann dick mit Zink überzogen. Zum Amalgamiren des Zinks wurde stets destillirtes Quecksilber benutzt und eine Schwefelsäure von derselben Concentration, wie sie auch im Element verwendet wurde. Kupfervitriol, Zinkvitriol und Schwefelsäure waren als chemisch rein aus einer hiesigen Handlung bezogen und auch mehrfach auf ihre Reinheit chemisch geprüft, wobei sich z. B. der Zinkvitriol als vollständig eisen-

1) Lindig, Pogg. Ann. 123. p. 1. 1834.

2) Voller, Pogg. Ann. 149. p. 394. 1873.

3) v. Helmholtz, Berl. Ber. 18. p. 22. 1882.

frei erwies. Zum Zweck der Untersuchung wurden folgende Lösungen hergestellt: Schwefelsäure in den Concentrationen:

1,3, 6,7, 12,0, 19,5, 25,7, 29,5, 34,9, 48,2 Proc.

Kupfervitriol in den Concentrationen:

15,9, 7,7, 1,3 Proc.

Zinkvitriol in den Concentrationen:

25,0, 11,3, 1,8 Proc.

Zink- und Kupfervitriol wurden absichtlich nicht in vollständig concentrirten Lösungen verwendet, weil ein Auskrystallisiren des Salzes zu fürchten war, wenn man das Element auf 0° abkühlte. Bei einigen Versuchen ist nicht immer die betreffende Concentration genau angewandt, da es einigemal nöthig war, neue Lösungen herzustellen, und nicht gerade dieselbe Concentration getroffen wurde; indess ist dies an betreffender Stelle stets bemerkt. Sämmtliche Flüssigkeiten wurden im Vacuum von dem Luftgehalt befreit, und zwar war diese Operation erforderlich, damit das Element nach dem Erhitzen wieder die anfängliche electromotorische Kraft zeigte.

Von Franz Müller in Bonn liess ich mir einen Apparat anfertigen von der Construction Fig. 5, in welchem die Metalle und Flüssigkeiten in Contact gebracht wurden. An das Rohr *AB* waren die Rohre *D* und *E* angesetzt und *AB* an ein 2 cm weites, 20 cm langes Rohr angeschmolzen; das Trichterrohr *D* dient zur Füllung, durch *E* kann die Luft entweichen, durch *C* werden die Metalle und ein Thermometer eingeführt. In den Boden des Rohres *C* ist bei *A* ein kurzes Rohr eingesetzt von etwa 4 cm Länge, welches dazu dient, den eingesenkten Metallstreifen so lange aufzunehmen, bis er die Temperatur der Flüssigkeit angenommen hat. Da unmittelbar nach dem Eintauchen gemessen wurde, so sollte diese Einrichtung das Auftreten electricischer Spannungen verhindern, welche entstehen, wenn man verschiedene warme Stücke desselben Metalls in dieselbe Flüssigkeit taucht. Das Ende *B* des Rohres *AB* wurde mit Pergamentpapier zugebunden, und durch Ueberziehen mit einem kurzen Schlauchende der Verschluss gedichtet. Das Pergament-

papier, welches man zu jedem Versuche erneuerte, wurde vor seiner Verwendung erst 10 Minuten lang in siedendes destillirtes Wasser gebracht und dann durch Auspressen zwischen Fliesspapier von dem anhängenden Wasser befreit. Zweck der Operation war, das Pergamentpapier vollständig gleich zu erhalten bei den verschiedenen Versuchen; indessen wird sich später zeigen, dass dies nicht erreicht wurde. Die benutzten Thermometer waren sorgfältig mit dem Luftthermometer verglichen; es ergab sich aber, als nach Beendigung der Arbeit die Nullpunkte der Thermometer controlirt wurden, dass sich dieselben um  $0,3$  und  $0,2^{\circ}$  geändert hatten. Die hieraus hervorgehende Unsicherheit ist natürlich in den noch mitzutheilenden Zahlenwerthen enthalten. Um ein Element zusammenzusetzen, wurden zwei der oben beschriebenen Apparate, von denen der eine durch Pergamentpapier verschlossen war, durch einen kurzen Gummischlauch verbunden. Die Röhren  $AC$  und  $A'C'$  wurden in Stativen gehalten; durch  $D$  und  $D'$  wurden die betreffenden Flüssigkeiten eingefüllt, welche natürlich niemals die bei  $A$  und  $A'$  eingesetzten Röhrchen füllen durften. Durch Neigen des Apparates und Klopfen konnte man dann die Luft, welche sich etwa neben dem Diaphragma festgesetzt hatte, leicht vollständig entfernen. Zur Messung der electromotorischen Kraft wurde ein Kirchhoff'sches Quadrant-electrometer benutzt, und zwar weil

1) die Aenderungen des inneren Widerstandes von dem Elemente, welche bei dem geringen Querschnitt desselben sehr bedeutend waren, keinen Einfluss auf das Resultat hatten,

2) eine Polarisation des Elementes nicht stattfinden konnte, da es niemals geschlossen wurde,

3) eine Wasserstoffbedeckung des Zinks durch directe Einwirkung der Schwefelsäure im erwärmten Element keinen Einfluss üben konnte, da fast unmittelbar nach dem Einsetzen der Metalle der Ausschlag beobachtet wurde. Das Electrometer, von Desaga bezogen, wurde mit Hülfe des Electrophors geladen, und zwar so stark, dass für 1 Daniell ein erster Ausschlag von etwa 350 mm erfolgte bei

einem Scalenabstande von etwa 3 m. Nach Verlauf einer Woche war die Grösse des Ausschlags bis auf 300 mm heruntergegangen und wurde dann durch einige Funken aus dem Electrophor wieder auf die vorige Grösse zurückgebracht.

Eine andere Einrichtung wurde benutzt bei der Untersuchung der thermischen Veränderlichkeit des Accumulators. Dieser war gebildet aus zwei Bleiplatten von etwa 5 cm Länge und 3 cm Breite, welche nach der Planté'schen Methode formirt waren; diese standen in einem weiten Glasrohre in Schwefelsäure, welche bei verschiedenen Versuchen verschiedene Concentration hatte. Die electromotorische Kraft wurde gemessen vermittelst eines Edelmann'schen Cylinderquadrantelectrometers, welches nach dem Vorgange von Hallwachs<sup>1)</sup> in folgender Weise umgestaltet war. Die an der Nadel hängende Fahne, welche durch Eintauchen in Schwefelsäure die Dämpfung bewirkte, war entfernt und an deren Stelle an dem Spiegel eine Glimmerplatte angebracht. Die Nadel war aufgehängt an einem Platindraht von 0,08 mm Dicke und etwa 30 cm Länge. Die Ladung erfolgte durch eine Batterie<sup>2)</sup> von Gypselementen, welche nach der Vorschrift von v. Beetz angefertigt waren. Es wurde nun ein Endpol durch den zur Aufhängung dienenden Draht mit der Nadel verbunden und je nach der Stärke der beabsichtigten Ladung ein Punkt zwischen zwei Paraffinblöcken zur Erde abgeleitet. Zur Ladung wurden 108 Elemente benutzt und damit für ein Gypsnormalelement von 1,0879 Volt ein einseitiger bleibender Ausschlag von 209 mm erzielt. Nach Verlauf von drei Wochen war dieser auf 202 mm heruntergegangen. Bei den Beobachtungen wurden stets die Pole des Elements commutirt und der Ausschlag nach beiden Seiten hin gemessen. Die Ruhelage zeigte sich so constant, dass im Laufe der Messungen nur Verschiebungen von wenigen Zehnteln eines Scalentheils vorkamen; nachdem der Aufhängedraht län-

1) Hallwachs, Wied. Ann. 29. p. 1. 1886.

2) Um die Batterie vor Zerstörung zu schützen, waren je 12 Elemente in einen massiven Paraffinblock eingegossen und die herausragenden Drähte zwischen den einzelnen Blöcken miteinander verlöthet.

gere Zeit in dem Instrument geangen hatte, blieb die Ruhelage oft Tage lang ungeändert.

#### Das Normalelement.

Als Normalelement wurde ein v. Beetz'sches<sup>1)</sup> Gypsnormalelement angewendet, dessen Metalle aus künstlichem Zink und Kupfer bestanden. Die electromotorische Kraft dieses Elements wurde in folgender Weise bestimmt. In einem U-förmigen Glasrohre von 20 cm Schenkellänge und 1 cm Durchmesser wurden vorsichtig Zinkvitriol und Kupfervitriol in concentrirten Lösungen übereinander geschichtet, sodass sie eine spiegelnde Grenzfläche bildeten, und in den Zinkvitriol ein mit einem starken galvanoplastischen Ueberzuge versehener amalgamirter Zinkstreifen, in den Kupfervitriol ein galvanisch verkupfter Kupferdraht eingesenkt. Die electromotorische Kraft einer derartigen Combination:



ist von F. Weber<sup>2)</sup> in Zürich in absolutem Maasse bestimmt zu 1,0954 Volt. Mit diesem Element wurde das Gypsnormal im Laufe der Untersuchung verschiedentlich verglichen und zwar fanden sich folgende Werthe der electromotorischen Kraft:

28. Januar	$N = 1,0887$ Volt,
20. Februar	$N = 1,0889$ „
1. April	$N = 1,0856$ „
5. Juli	$N = 1,0885$ „
Mittel $N = 1,0879$ Volt.	

Der grösste Unterschied der beobachteten Werthe beträgt 0,33 Proc. Jeder der mitgetheilten Werthe ist das Mittel aus vier Einzelbestimmungen. v. Beetz<sup>3)</sup> findet für das Verhältniss des Gypselementes zu einem aus Kupfer, Zink, concentrirter Zink- und Kupfervitriollösung zusammengesetzten den Werth 0,997, während meine Beobachtungen ergeben 0,993. Der Unterschied mag durch eine Verschie-

1) v. Beetz, Wied. Ann. 26. p. 13. 1885.

2) F. Weber, Absolute electromagnetische und calorimetrische Messungen.

3) v. Beetz, Wied. Ann. 22. p. 408. 1884.

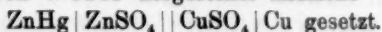
denheit der Materialien bedingt sein. Die Anordnung der Apparate, wie sie durch Fig. 6 dargestellt wird, wurde folgendermassen getroffen: Mit dem Beetz'schen Doppelschlüssel waren verbunden das Versuchselement und das Normal; die negativen Pole beider waren durch die Gasleitung zur Erde abgeleitet, während die Kupferpole schnell nacheinander mit dem Electrometer verbunden wurden. Es wurde stets nur der erste Ausschlag beobachtet und zu jeder Bestimmung neue Metalle verwendet. Nachdem das Versuchselement mit den Flüssigkeiten gefüllt war, wurden die Metalle in die inneren Röhrchen eingesetzt und, sobald die Thermometer in den beiden Theilen des Elements gleiche Temperatur zeigten, die Metalle in die Flüssigkeiten eingesenkt und unmittelbar darauf der Ausschlag am Electrometer beobachtet. Die Zeit, welche zwischen diesen beiden Operationen verfloss, betrug etwa 20 Secunden. Unmittelbar nach jeder Beobachtung des Versuchselements wurde der von dem Normal hervorgebrachte Ausschlag bestimmt. Alsdann wurden neue Metalle in die Röhren eingeführt und das Versuchselement in einem Wasserbade oder durch gestossenes Eis auf eine andere Temperatur gebracht und die electromotorische Kraft in der vorher angegebenen Weise gemessen. Es wurde beobachtet der Reihenfolge nach bei folgenden Temperaturen:

20, 0, 10, 20, 30, 40, 20.

Zeigte sich, dass ein Temperaturcoefficient sehr klein war, so wurde nach dem Schema verfahren:

20, 0, 20, 40, 20.

Um die electromotorische Kraft des Normals selber zu bestimmen, wurde an Stelle des Versuchselements das nach der Vorschrift von Weber hergestellte Element



**Resultate der Bestimmung des Temperaturcoefficienten des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Elements bei verschiedenen Concentrationen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und des  $\text{CuSO}_4$ .**

Bei den Bestimmungen der Temperaturcoefficienten der Elemente, welche mit verschieden concentrirten Flüssigkeiten



gefüllt waren, stellte sich folgendes heraus. Enthielt das Element verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Kupfervitriollösung, so hielt es sich während der Dauer eines Versuches, die zwischen  $1\frac{1}{2}$  und 2 Stunden schwankte, vollständig constant; enthielt dagegen das Element concentrirtere Schwefelsäure und verdünnte Kupfervitriollösung, so war schon nach kurzer Zeit eine Aenderung der electromotorischen Kraft eingetreten bei constanter Temperatur, und ein Erwärmen brachte stets eine starke dauernde Schwächung mit sich. Es war unter diesen Umständen nicht möglich, die programmässigen Beobachtungen sämmtlich anzustellen, und konnte bei 7procentigem Kupfervitriol die Schwefelsäure von 48,2 Proc., bei 1,3procentigem Kupfervitriol die Schwefelsäurelösungen von 29,5, 34,9, 48,2 Proc. nicht mehr verwendet werden. Die nämliche Inconstanz beobachtete Kittler. Es wurde jede Beobachtungsreihe doppelt gemacht; in der nachfolgenden Tabelle (p. 272) ist immer das Mittel aus beiden Beobachtungsreihen angegeben. Unter der Annahme, dass die electromotorische Kraft gegeben sei durch einen Ausdruck von der Form:

$$E = E_0 + at + bt^2$$

wurden aus den Beobachtungen bei den Temperaturen 0, 20, 40° die Werthe von  $E_0$ ,  $a$  und  $b$  berechnet. Mit Hülfe dieser Constanten wurde dann die electromotorische Kraft bei den Temperaturen 10 und 30° berechnet und mit den beobachteten Werthen verglichen.

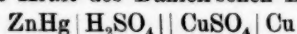
Die Werthe von  $E_0$  ergeben sich aus jeder Beobachtungsreihe verschieden. Die Ursache lag offenbar in dem Diaphragma, welches trotz aller Vorsichtsmassregeln nicht bei jedem Versuche in demselben Zustande sich befand. Indess hatte dieser Umstand auf die Temperaturcoefficienten keinen Einfluss, denn es ergaben sich aus verschiedenen Beobachtungsreihen, trotzdem die Werthe von  $E_0$  bedeutend voneinander abwichen, doch innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Werthe von  $a$  und  $b$ . Durch einen besonders zu diesem Zwecke angestellten Versuch, welcher später erwähnt wird, wurde festgestellt, dass das Diaphragma keinen Einfluss auf den Temperaturcoefficienten hat. Aus der p. 272

$H_2SO_4$	$CuSO_4$ 15,9%	7,7%	1,3%
1,3 %	$E_0 = 1,180$ $a = +0,000\ 765$ $b = +0,000\ 000\ 2$	$E_0 = 1,194$ $a = +0,000\ 317$ $b = +0,000\ 007$	$H_2SO_4 = 0,9\%$ $E_0 = 1,211$ $a = -0,000\ 128$ $b = -0,000\ 008$
6,7 "	$E_0 = 1,183$ $a = +0,000\ 963$ $b = +0,000\ 001\ 5$	$E_0 = 1,194$ $a = +0,000\ 481$ $b = +0,000\ 008$	$H_2SO_4 = 6,9\%$ $E_0 = 1,220$ $a = +0,000\ 334$ $b = -0,000\ 001$
12,0 "	$E_0 = 1,178$ $a = +0,001\ 73$ $b = -0,000\ 012$		$H_2SO_4 = 11,9\%$ $E_0 = 1,229$ $a = +0,000\ 446$ $b = -0,000\ 003$
19,5 "	$E_0 = 1,185$ $a = +0,001\ 83$ $b = -0,000\ 016$	$E_0 = 1,202$ $a = +0,000\ 487$ $b = +0,000\ 004$	$E_0 = 1,229$ $a = +0,000\ 894$ $b = -0,000\ 011$
25,7 "	$E_0 = 1,173$ $a = +0,002\ 99$ $b = -0,000\ 026$	$E_0 = 1,189$ $a = +0,000\ 807$ $b = +0,000\ 000\ 2$	$H_2SO_4 = 25,2\%$ $E_0 = 1,233$ $a = +0,001\ 06$ $b = -0,000\ 010\ 9$
29,5 "	$E_0 = 1,157$ $a = +0,002\ 74$ $b = -0,000\ 037$	$E_0 = 1,186$ $a = +0,000\ 998$ $b = -0,000\ 001$	
34,9 "	$E_0 = 1,155$ $a = +0,001\ 38$ $b = -0,000\ 006$	$E_0 = 1,182$ $a = +0,000\ 878$ $b = -0,000\ 003$	
48,2 "	$E_0 = 1,144$ $a = +0,001\ 24$ $b = +0,000\ 000\ 8$		

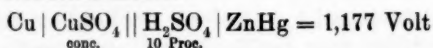
mitgetheilten Tabelle ergibt sich nun, wenn man dieselbe Concentration der  $CuSO_4$ -Lösung in Betracht nimmt: der Coëfficient von  $t$  nimmt mit der Concentration der  $H_2SO_4$  zu bis zu einem Maximum, welches etwa bei 30 Proc. erreicht wird, und nimmt dann bei höheren Concentrationen wieder ab.

Um über den Coëfficienten von  $t^2$  einen Satz auszusprechen, sind bei der Kleinheit dieser Grösse die Beobachtungen nicht genau genug. Eine Abnahme der Concentration der  $CuSO_4$ -Lösung bewirkt eine Abnahme der Temperaturcoëfficienten, sodass z. B. das mit  $CuSO_4$  von 1,3 Proc. und  $H_2SO_4$  von 1,3 Proc. gefüllte Element eine mit zunehmender Temperatur abnehmende Spannung zeigt. Gleichwohl lässt

sich noch in der Reihe der kleineren Temperaturcoefficienten wahrnehmen, dass die Coefficienten von  $t$  mit wachsender Concentration der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zunehmen bis zu einem Maximum und dann wieder abnehmen. Bei Verwendung von 1,3-procentiger  $\text{CuSO}_4$ -Lösung konnte die Wiederabnahme nicht constatirt werden, da die mit starker  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und verdünntem  $\text{CuSO}_4$  zusammengesetzten Elemente nicht constant genug waren, wie auch Kittler<sup>1)</sup> beobachtete. Da die Veränderungen der Grösse  $E_0$  offenbar durch das Diaphragma beeinflusst waren, so wurden einer weiteren Betrachtung die von Kittler ermittelten Werthe der electromotorischen Kraft zu Grunde gelegt. Die Resultate<sup>2)</sup> dieser Arbeit sind: „Die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elements:



nimmt mit dem Procentgehalt der Säure zu, sie erreicht ein Maximum, das bei Anwendung concentrirter oder verdünnter  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen an der gleichen Stelle, nämlich für 25- bis 30-procentige Schwefelsäure eintritt; bei weiterem Gehalt an Schwefelsäurehydrat nimmt die freie Spannung wieder ab.“ Aus der auf p. 880 der citirten Abhandlung mitgetheilten Tabelle habe ich unter Benutzung des von v. Beetz<sup>3)</sup> corrigirten Werthes der electromotorischen Kraft des Kittler'schen Normalelements:



die Werthe der electromotorischen Kraft für die von mir angewandten Concentrationen berechnet.

$\text{CuSO}_4 =$	15,9 %	7,7 %	1,3 %
$\text{H}_2\text{SO}_4 = 34,9 \%$	1,175	1,190	1,208
29,5 „	1,185	1,197	1,215
25,7 „	1,197	1,207	1,219
19,5 „	1,188	1,202	1,217
12,0 „	1,184	1,194	1,204
6,7 „	1,174	1,184	1,194
4) 1,3 „	1,154	1,164	1,179

1) Kittler, Wied. Ann. 17. p. 887. 1882.

2) Kittler, Wied. Ann. 17. p. 882. 1882.

3) v. Beetz, Wied. Ann. 26. p. 24. 1885.

4) Es wurde angenommen, dass die von Kittler als concentrirt an-  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXIII.

Es folgt aus diesen Zahlen, dass bei den Concentrationen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welche in der vorliegenden Arbeit verwandt sind, eine Verdünnung der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung eine Zunahme der electromotorischen Kraft hervorruft. Ganz entsprechend lassen sich die Beobachtungen der thermischen Veränderlichkeit zusammenfassen. Die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elements  $\text{ZnHg}|\text{H}_2\text{SO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$  lässt sich darstellen durch einen Ausdruck von der Form  $E = E_0 + at + b t^2$ . Der Werth von  $a$  nimmt mit dem Procentgehalt der Säure zu, erreicht ein Maximum, das bei Anwendung von concentrirten oder verdünnten  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen an der gleichen Stelle, nämlich für 25- bis 30-procentige Schwefelsäure, einzutreten scheint; bei weiterem Gehalt an Schwefelsäurehydrat nimmt der Werth von  $a$  wieder ab. Eine Verdünnung der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung ruft bei gleichbleibender Concentration der Schwefelsäure eine Abnahme des Werthes von  $a$  hervor. Kittler hat auf p. 883 seiner Abhandlung eine Tabelle aufgestellt, welche den durch eine Verstärkung der Säure bedingten Zuwachs der electromotorischen Kraft enthält; die Werthe dieser Tabelle können indess nur für eine Mitteltemperatur von etwa  $20^\circ$  gelten, da die Curven, welche die electromotorische Kraft in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, für die verschiedenen Concentrationen der Säure nicht parallel verlaufen. Schliesslich scheint es mir noch auffällig, dass das Maximum von  $E_0$  und  $a$  zusammenfällt mit dem Maximum der Leitungsfähigkeit der Schwefelsäure, welches ebenfalls nahe bei 30 Proc. liegt, und man kann wohl vermuthen, dass diese Phänomene durch die Molecularbeschaffenheit der Schwefelsäure bedingt sind. Eine graphische Darstellung des Verhaltens des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Elements ist durch die Curven I bis IV gegeben; die Temperaturen sind als Abscissen, die zugehörigen electromotorischen Kräfte als Ordinaten aufgetragen. Das System I (siehe Fig. 10) enthält die Curven, welche sich für die verschiedenen Con-

gegebene  $\text{CuSO}_4$ -Lösung einen Gehalt an  $\text{CuSO}_4$  von 20 Proc. hatte, und unter dieser Voraussetzung die Interpolation ausgeführt, welche nur angenäherte Werthe liefern konnte. Die Tabelle wird gelten für eine Temperatur von etwa  $20^\circ$ ; Kittler macht keine Temperaturangaben.

centrationen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ergeben, wenn die  $\text{CuSO}_4$ -Lösung einen Gehalt von 15,9 Proc. hat. In derselben Weise beziehen sich II und III auf  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen von 7,7 und 1,3 Proc. Die Punkte der Curven sind in folgender Weise bestimmt. Es wurden die für jede Concentration der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angestellten Beobachtungsreihen zusammengestellt und dann jede Zahl der Reihe um die nämliche constante Grösse so geändert, dass die der Temperatur  $20^\circ$  zunächst liegende electromotorische Kraft übereinstimmte mit der auf p. 273 aus den Kittler'schen Beobachtungen abgeleiteten. Auf diese Weise stellen die Curvensysteme das Verhalten des Daniell'schen Elements dar, sowohl bei veränderter Concentration der Lösungen als auch bei Veränderung der Temperatur.

Es erübrigt noch eine Vergleichung der von mir erhaltenen Werthe mit den in anderen Abhandlungen veröffentlichten. Lindig findet in seiner bereits citirten Arbeit, dass die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elements bei  $8,5^\circ$  sich zu der bei  $36,0^\circ$  verhält wie 100:104.

Mangels weiterer Angaben nehme ich an, dass sein Element concentrirte  $\text{CuSO}_4$ -Lösung und verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung enthielt und bei  $8,5^\circ$  eine electromotorische Kraft von 1,16 Volt hatte. Aus diesen Daten folgt ein Temperaturcoefficient  $+0,00167$ . Da meine Beobachtungen für eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung von 15,9 Proc. und eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung von 6,7 Proc. die Zahl  $+0,000965$  ergeben und eine Anreicherung der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung eine Zunahme des Temperaturcoefficienten hervorruft, so scheint mir zwischen beiden Angaben genügende Uebereinstimmung zu herrschen. Einen abweichenden Werth hat Uppenborn<sup>1)</sup> mitgetheilt; dieser untersuchte ein nach Angaben von Kittler hergestelltes Daniell'sches Normalelement in der Form, welche ihm Lodge gegeben hat. Bei diesem Elemente berühren sich die Flüssigkeiten nicht. In einer Pulverflasche befindet sich die Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,075, in welche ein

1) Uppenborn, Zeitschrift für angewandte Electricitätslehre. 1883. p. 399.

mit concentrirter  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gefülltes Probirglas eintaucht; die Ausgleichung der Spannung findet statt durch die Feuchtigkeitsschicht, welche sich auf dem Rande des Probirglases niederschlägt. Uppenborn gibt den Temperaturcoefficienten dieses Elements an zu 0,02 Proc. Zunahme per Centigrad und die electromotorische Kraft desselben zu 1,1943 Volt. Hieraus ermittelt sich der Temperaturcoefficient zu +0,000 239, also etwa nur ein Drittel des von mir für 15,9-procentige  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gefundenen. Wie weit dieser Werth durch den mangelnden Contact der Flüssigkeiten beeinflusst ist, lässt sich nicht entscheiden.

#### Das $\text{ZnSO}_4$ -Element.

Eine zweite Versuchsreihe wurde angestellt mit dem  $\text{ZnHg}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ -Elemente. Es wurde derselbe Apparat benutzt und auch ein Diaphragma von Pergamentpapier verwendet. Die beistehende Tabelle gibt die Resultate der Beobachtungen; aus diesen lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

##### $\text{CuSO}_4$ 15,9 %.

$\text{ZnSO}_4$ 25,0 %		$\text{ZnSO}_4$ 11,3 %		$\text{ZnSO}_4$ 1,8 %	
<i>t</i>	<i>E</i>	<i>t</i>	<i>E</i>	<i>t</i>	<i>E</i>
0,0	1,1069	0,0	1,1157	0,0	1,0997
10,2	1,0982	19,2	1,1092	19,8	1,1103
20,3	1,0979	40,2	1,1121	40,6	1,1247
30,8	1,1001				
40,5	1,1033				

$$E = 1,0997 + 0,000 616 t$$

##### $\text{CuSO}_4$ 7,7 %.

0,0	1,0912	0,0	1,1051	0,0	1,1065
19,4	1,0881	20,4	1,1042	20,1	1,1094 ?
40,6	1,0930	40,1	1,1053	40,8	1,1235

##### $\text{CuSO}_4$ 1,3 %.

0,0	1,0956	0,0	1,1024	0,0	1,1089
20,8	1,0950	21,6	1,1014	21,0	1,1162
40,9	1,0932	40,6	1,1024	40,9	1,1252

$$E = 1,1089 + 0,000 405 t$$

Bei Verwendung von 25,0-procentiger  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung bei gleich bleibender Concentration der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung nimmt die electromotorische Kraft ab zwischen 0 und 20° und

nimmt wieder zu bis 40°. Geht man über zur 11,3-procentigen  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung, so bleibt dasselbe Verhältniss bestehen, nur ist die GröÙe der Ab- und Zunahme eine geringere geworden. Die Benutzung der 1,8-procentigen  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung bewirkt, dass innerhalb des ganzen Intervalles von 0 bis 40° eine Zunahme der electromotorischen Kraft stattfindet. Eine Verdünnung der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung bewirkt eine Abnahme der Temperaturcoefficienten, gleichviel welche  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung man anwendet, ohne dass dabei die Art des Verhaltens beeinflusst wird. Bei 1,3-procentiger  $\text{CuSO}_4$ -Lösung sind die Temperaturcoefficienten so klein geworden, dass man die thermische Veränderlichkeit kaum noch bemerken kann, nur die Zunahme der electromotorischen Kraft bei 1,8-procentiger  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung ist noch bedeutend geblieben. Zu gleicher Zeit wollen wir das Verhalten der electromotorischen Kraft bei constanter Temperatur und verschieden concentrirten Flüssigkeiten betrachten, ebenfalls nach Kittler.<sup>1)</sup> Es ergibt sich, dass bei gleichbleibender Concentration der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung eine Verdünnung des Zinkvitriols stets eine Zunahme der electromotorischen Kraft hervorruft, während bei gleichbleibender Concentration der  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung eine Verdünnung des Kupfervitriols stets eine Verminderung verursacht. Das Verhalten dieser Temperaturcoefficienten ist untersucht von v. Helmholtz.<sup>2)</sup> Dieser gibt an, dass die Elemente mit concentrirtem Zinkvitriol Abnahme, diejenigen mit verdünntem Zinkvitriol Zunahme der electromotorischen Kraft mit wachsender Temperatur zeigen. Bei concentrirter  $\text{CuSO}_4$ -Lösung einer  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung vom specifischen Gewicht 1,04 soll das Element vollständig von der Temperatur unabhängig sein. Aus meinen Beobachtungen folgt eine derartige, bei allen verwendeten  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen für eine Zinklösung vom specifischen Gewicht 1,07. Gockel<sup>3)</sup> hat den Temperaturcoefficienten eines Daniell'schen Elementes bestimmt, in dem  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung von etwa 8 Proc. ver-

1) Kittler, Wied. Ann. 17. p. 894. 1882.

2) v. Helmholtz, Berl. Ber. 1882. I. p. 26.

3) Gockel, Wied. Ann. 24. p. 618. 1882.



wendet ist  $[143,5 \text{ g (ZnSO}_4 + 7 \text{ H}_2\text{O)} + 856,5 \text{ g H}_2\text{O}]$  und eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung von ebenfalls 8 Proc.  $[124,5 \text{ g (CuSO}_4 + 5 \text{ H}_2\text{O)} + 875,5 \text{ H}_2\text{O}]$ . Es liegt diese Concentration des  $\text{ZnSO}_4$  ganz in der Nähe derjenigen, für welche das Element Unabhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Temperatur zeigt. Gockel findet demgemäss auch einen sehr kleinen Coëfficienten nämlich  $+0,000\,034$ . Diese Beobachtung von Gockel spricht dafür, dass der Procentgehalt an Zinkvitriol, für welchen Unveränderlichkeit der electromotorischen Kraft mit der Temperatur stattfindet, höher liegt, als wie ihn v. Helmholtz angibt; nach letzterem soll dieses bei einer 4-procentigen  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung stattfinden, während nach Gockel dieser Punkt bei einer  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung zu suchen ist, welche mehr als 8 Proc.  $\text{ZnSO}_4$  enthält.

#### Der Accumulator.

Bei der Untersuchung des Accumulators bildete der Umstand ein Hinderniss, dass die electromotorische Kraft desselben mit der Zeit abnahm, und zwar, wie durch Streintz und Aulinger<sup>1)</sup> festgestellt ist, durch Oxydation der Bleiplatte. Alle Versuche, diese Abnahme durch Auspumpen etc. zu verhindern, schlugen fehl, und es wurde dieselbe bei der Berechnung der Resultate unter der Annahme berücksichtigt, dass die Abnahme der Zeit proportional erfolge. Diese geschah zuerst sehr stark, aber nach einmaliger Erwärmung geschah sie so langsam, dass aus dieser Annahme ein Fehler nicht erwachsen konnte. So nahm z. B. der einseitige Ausschlag am 26. October innerhalb 49 Minuten ab von 381,6 bis 379,3. Vielleicht trug zu dieser Abnahme noch bei, dass die Bleiplatten klein gewählt waren und sich in einem ganz geringen Abstände voneinander befanden. Ihre Grösse betrug etwa  $3 \times 4 \text{ cm}$ ; ihr Abstand war 5 mm. Es wurde der Accumulator mit Schwefelsäure von den Concentrationen 12,3, 27,8, 45,0 Proc. gefüllt und bei den Temperaturen 0, 20, 40° untersucht. Es war in allen diesen Fällen eine Veränderlichkeit mit der Tempera-

1) Streintz u. Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 178. 1886.

tur nicht bemerkbar. Darüber, ob die electromotorische Kraft von der Concentration der Säuren abhängt, kann man auf Grund der angestellten Versuche keine Aussagen machen, da die Versuchsanordnung nicht gestattete, unmittelbar nach der Oeffnung des Ladungsstromes die electromotorische Kraft zu betimmen. Es betrug nämlich die Dauer einer Messung etwa 6 Minuten. Die Werthe, welche ich für die electromotorische Kraft erhielt, sind:

$t = 17,6$	1,993	$\text{H}_2\text{SO}_4$ von 12,3 Proc.
$t = 19,6$	2,097	$\text{H}_2\text{SO}_4$ von 27,8 „
$t = 18,5$	1,702	$\text{H}_2\text{SO}_4$ von 45,0 „

Ob man aus diesen Zahlen folgern darf, dass die electromotorische Kraft des Accumulators in ähnlicher Weise von der Concentration der Säure abhängt, wie die des Daniell'schen Elements, habe ich einer besonderen Untersuchung vorbehalten.

#### Ueber den Sitz der Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft mit der Temperatur und deren Ursache.

Eine weitere Untersuchung erstreckte sich jetzt darauf, zu ermitteln, wo die thermische Veränderlichkeit ihren Sitz hat, und welches die Ursache dieser Erscheinung ist. Es liegt nahe, zu vermuthen, dass die thermische Veränderlichkeit der Elemente bedingt ist durch die thermische Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft der einzelnen in dem Elemente vorkommenden Contactstellen, und dass ferner der Temperaturcoefficient des Elementes gleich ist der Summe der Temperaturcoefficienten, welche an den einzelnen Contactstellen stattfinden. Um diese Verhältnisse beurtheilen zu können, war es nöthig, folgende Grössen zu messen:

1) die thermische Veränderlichkeit der Spannung zwischen den in den Elementen verwendeten Metallen und Flüssigkeiten, und zwar unter Benutzung verschiedener Concentrationen derselben Flüssigkeit;

2) die thermische Veränderlichkeit der Spannung zwischen den in den Elementen verwendeten Flüssigkeiten. Die thermoelectrische Spannung zwischen den Metallen wurde

vernachlässigt wegen ihrer geringen Grösse.<sup>1)</sup> Auf die beobachtete Veränderlichkeit der Temperaturcoefficienten des Elementes konnte sie keinen Einfluss gewinnen, da sie ja bei allen Versuchen die nämliche war. Um nun die thermoelectrische Spannung zwischen Metallen und Flüssigkeiten zu beobachten, wurde folgender Apparat construirt (Fig. 7). In ein 20 cm langes, 3 cm weites Glasrohr war am unteren Ende ein dünnes, 4 cm langes Rohr eingeschmolzen. Zwei derartige Rohre wurden durch einen Heber verbunden, dessen beide gleichlangen Schenkel 22 cm voneinander entfernt waren; an das diese letzteren verbindende Rohr war ein durch einen Glashahn verschliessbares Rohr angesetzt. Um den Apparat zu benutzen, wurden die beiden weiten Glasrohre mit der vorher unter der Luftpumpe luftfrei gemachten Flüssigkeit gefüllt und vermittelst dreifach durchbohrter Korkstopfen verschlossen. Mit Hülfe des Hebers wurden die beiden Rohre in Verbindung gesetzt und dann durch Saugen an dem mit dem Glashahne verbundenen Rohre die Flüssigkeit so weit gehoben, dass nach Schliessen des Hahnes eine Communication zwischen den beiden Rohren stattfand. In jedes Rohr wurde ein Thermometer gesenkt. Die inneren eingesetzten Röhrchen dienten dazu, die Metalle so lange aufzunehmen, bis man mit Sicherheit voraussetzen konnte, dass sie die Temperatur der Flüssigkeit angenommen hatten. Der Versuch wurde nun so angestellt, dass eins der weiten Rohre durch gestossenes Eis beständig auf der Temperatur Null gehalten wurde, während man den anderen der Reihe nach die Temperaturen 0, 10, 20, 30, 40° ertheilte. In einigen Fällen wurde auch noch die Temperatur 60° in die Beobachtungen hineingezogen. Die Verbindung mit dem Electrometer wurde derartig hergestellt, dass stets das erwärmte Ende des Apparates mit einem Quadrantenpaar des Edelmänn'schen Electrometers verbunden war. Da hier voraussichtlich sehr kleine Grössen zu messen waren, so überzeugte ich mich zunächst davon, dass nicht etwa durch Schliessen des Schlüssels Electricität erregt wurde und ein Ausschlag

1) Sie beträgt nach Gockel zwischen Cu und Zn 0,000 000 27, l. c. p. 685.

entstand. Zu dem Zwecke wurden die Drähte, welche für gewöhnlich das Versuchselement mit dem Schlüssel verbunden, durch eine Klemmschraube in Verbindung gesetzt und dann der Schlüssel geschlossen. Es zeigte sich niemals bei mehrfach wiederholten Versuchen auch nur der geringste Ausschlag. Indem ich in der nämlichen Weise mit den Zuleitungsdrähten zum Normalelement verfuhr, ergab sich auch dort dasselbe Resultat. Es wurden in dieser Weise untersucht die thermoelectrischen Spannungen von amalgamirtem Zink gegen Zinkvitriol von 25,0 und 1,8 Proc., und gegen Schwefelsäure von 0,9, 11,9, 25,2, 34,9, 48,2 Proc., von Kupfer gegen Kupfervitriol von 15,9 und 1,3 Proc. Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und zwar ist der Körper, welcher beim Erwärmen positive Electricität zeigt, vorangeschrieben.

			Volt Celsius	Nach Bouty.
ZnHg	ZnSO <sub>4</sub>	25,0 %	+0,000 802	} +0,000 807
ZnHg	ZnSO <sub>4</sub>	1,8 "	+0,000 696	
ZnHg	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,9 "	+0,000 268	} +0,000 798.
ZnHg	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,9 "	+0,000 183	
Cu	CuSO <sub>4</sub>	15,9 "	+0,000 686	
Cu	CuSO <sub>4</sub>	1,3 "	+0,000 648	

Spannungen thermoelectrischer Art zwischen Metallen und höher concentrirten Schwefelsäuren liessen sich nicht erkennen. In der letzten Columnne sind die von Bouty<sup>1)</sup> ermittelten Werthe der Temperaturcoefficienten angegeben. Bouty findet, dass die Concentration der Lösung ohne Einfluss auf die Coefficienten sei, während nach meinen Beobachtungen ein solcher, wenn auch nur in sehr in geringem Maasse zu bestehen scheint. Lindig<sup>2)</sup> hat diesen Gegenstand ebenfalls einer Untersuchung unterzogen, und zwar hat er mit Hilfe eines Galvanometers die Stromstärke gemessen,

1) Bouty, *Compt. rend.* 90. p. 917. 1880. Das *Journ. de phys.*, wo sich wahrscheinlich eine ausführlichere Mittheilung Bouty's findet, war mir nicht zugänglich. Die von Bouty in Daniell gegebenen Coefficienten sind in Volt umgerechnet unter der Voraussetzung 1 Daniell = 1,16 Volt.

2) Lindig, *Pogg. Ann.* 123. p. 1. 1861.

welche durch einseitige Erwärmung eines dem meinigen fast ganz gleichen Apparates entsteht; er ist zu folgenden Resultaten gelangt: Der thermoelectrische Strom geht vom kalten zum warmen Metall; ein Einfluss der verschiedenen Concentrationen der Flüssigkeiten wurde nicht bemerkt; zwischen Schwefelsäure und amalgamirtem Zink ist keine thermoelectrische Spannung bemerkbar. Mit Bleiplatten, wie sie im Accumulator benutzt wurden, habe ich in dieser Richtung keine Experimente angestellt, da mir durch die Versuche am Accumulator ihre durch die Zeit bedingte Veränderlichkeit bekannt geworden war, und diese die durch thermische Einflüsse bewirkte voraussichtlich verdecken würde.

#### Messung der thermoelectrischen Spannungen zwischen Flüssigkeiten.

Schliesslich erübrigte es noch, diejenigen Spannungen zu messen, welche beim Erwärmen der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten auftreten. Ich bediente mich dazu eines Apparates (Fig. 8), welcher ganz ähnlich construirt war dem, welchen Wild in seiner Abhandlung<sup>1)</sup> beschreibt. Bei der Ausführung wurde indess die Anwendung von gefirnistem Holz vermieden und der ganze Apparat aus Glasröhren zusammengesetzt. Zwei etwa 35 cm lange Glasröhren wurden in ihren oberen Theilen durch ein geneigt nach oben gerichtetes Rohr verbunden, sodass über die Ansatzstelle von dem einen langen Rohr 7 cm, von dem anderen 5 cm hinwegragten. Die unteren Enden der langen Röhren wurden durch Metallkapseln geschlossen, welche je nach der Füllung des Apparates galvanisch verzinkt, verkupfert und vergoldet waren, und an deren unteres Ende Drähte angelöthet waren, welche zum Beetz'schen Doppelschlüssel führten.

Auf das eine lange Glasrohr war eine Kapsel aufgeschoben, welche aus einem 4 cm weiten Glasrohr von 5 cm Länge und zwei grossen Korken gebildet war. Durch diese Kapsel liess sich mittelst zweier durch die Korne hindurchgeführter Glasröhren Wasserdampf hindurchleiten. Sollte

1) Wild, Pogg. Ann. 103. p. 353. 1858.

nun z. B. die thermoelectrische Spannung zwischen concentrirter  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung und verdünnter  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gemessen wurden, so werde der Apparat durch die verzinkten Metallkapseln verschlossen, und beide Rohre wurden mit der  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung gefüllt, solange bis die Flüssigkeit in dem einen Schenkel sich in gleicher Höhe mit der Mitte der Dampfkapsel befand. Alsdann wurde in jeden Schenkel eingebracht ein Gummiring (ein abgeschnittenes Stück eines Schlauches), welcher sich ganz genau an die innere Wand anlegte und in gleicher Höhe mit der Flüssigkeit endigte. Auf diesen Ring und zugleich auf die Oberfläche der Flüssigkeit wurde als Diaphragma eine Scheibe von Pergamentpapier gelegt, welches in der bekannten Weise präparirt war, und auf diese wiederum ein Gummiring aufgesetzt. Auf dieses Diaphragma wurde die  $\text{CuSO}_4$ -Lösung geschichtet, bis mittelst des geeigneten Querrohres die Flüssigkeiten in beiden Schenkeln communicirten. Da nun die Mündung des Querrohres in dem mit der Dampfkapsel versehenen Schenkel höher lag als in dem anderen, so war nicht zu fürchten, dass beim Dampfdurchleiten durch Strömung eine Erwärmung der zweiten Contactstelle stattfand. Natürlich sorgte man dafür, dass die Grenzfläche der Flüssigkeiten in dem erwärmten Schenkel möglichst hoch stand, in dem anderen dagegen möglichst niedrig. In dem erwärmten Schenkel war bis auf das Diaphragma ein Thermometer herabgeführt, an dem man die Temperatur der Grenzfläche ablesen konnte. Die Kapseln an den Enden der Schenkel waren nebst den angelötheten Drähten mit Siegelack überzogen und tauchten in ein Gefäß mit Wasser von Zimmertemperatur. Es wurden verkupferte Kapseln benutzt, wenn die specifisch schwerere von den beiden Flüssigkeiten Kupfervitriol war; befand sich dagegen Schwefelsäure zu unterst in den Schenkeln, so wurden stark vergoldete Kapseln in Anwendung gebracht. Als ich versuchte, die Schenkel unten zuzuschmelzen und mittelst eingeschmolzener Platindrähte die Verbindung mit dem Electrometer herzustellen, wurde die Spannung stark inconstant. Der Versuch wurde so eingerichtet, dass zuerst nach Füllung des Apparates untersucht wurde, ob bei gleicher Temperatur

der beiden Grenzflächen ein Ausschlag des Electrometers erfolgte. Es ergab sich nun, dass eine vollständige Homogenität der Kapseln selten vorhanden war, indess überstieg der hierdurch hervorbrachte Ausschlag einen Scalentheil nicht. Alsdann wurde durch die Dampfkapsel Dampf so lange geleitet, bis die Temperatur der Grenzfläche constant wurde, und der Ausschlag am Electrometer beobachtet. Die Temperatur der Grenzfläche betrug etwa  $83-84^{\circ}$ . Darauf wurde durch die Dampfkapsel mit Hülfe einer Wasserluftpumpe so lange Luft aus dem Zimmer hindurchgesaugt, bis die Anfangstemperatur nahezu wieder erreicht war. Die Resultate der Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$H_2SO_4$	34,9 %		$CuSO_4$	16,5 %	unmerkbar.
$H_2SO_4$	34,9 "		$CuSO_4$	1,3 "	+0,000 235
$H_2SO_4$	0,9 "		$CuSO_4$	15,5 "	+0,000 228.
$H_2SO_4$	0,9 "		$CuSO_4$	1,3 "	+0,000 486.
$CuSO_4$	15,5 "		$ZnSO_4$	1,8 "	unmerkbar.
$CuSO_4$	1,8 "		$ZnSO_4$	1,8 "	unmerkbar.
$CuSO_4$	15,5 "		$ZnSO_4$	24,8 "	unmerkbar.
$CuSO_4$	1,3 "		$ZnSO_4$	24,8 "	unmerkbar.

Um zu untersuchen, ob das Diaphragma einen Einfluss auf den Temperaturcoefficienten hat, wurden Flüssigkeiten von sehr verschiedenem specifischen Gewicht ohne Anwendung des Diaphragmas nach der von Wild<sup>1)</sup> angegebenen Methode mittelst Stechheber und Korkscheibe übereinander geschichtet und dann der Versuch ganz wie sonst durchgeführt. Auf diese Weise wurden untersucht  $CuSO_4$  16,5 Proc.,  $ZnSO_4$  25,2 Proc.;  $ZnSO_4$  25,2 Proc.,  $CuSO_4$  1,3 Proc.;  $CuSO_4$  15,9 Proc.,  $ZnSO_4$  1,6 Proc.;  $CuSO_4$  15,9 Proc.,  $H_2SO_4$  0,9 Proc.; es ergab sich in diesen Fällen stets dasselbe Resultat, wie bei Anwendung des Diaphragmas. Es lässt sich aus diesen Resultaten auch schliessen, dass der Temperaturcoefficient der untersuchten Elemente von dem Diaphragma nicht beeinflusst wird. Wild<sup>2)</sup> hat ebenfalls die thermoelectrische Spannung zwischen  $CuSO_4$ -Lösung von 10 Proc. und

1) Wild, Pogg. Ann. 100. p. 227. 1857.

2) Wild, Pogg. Ann. 103. p. 403 u. 366. 1858.



verdünnter Schwefelsäure untersucht. Es lässt sich aus seinen Mittheilungen ersehen, dass eine solche Spannung vorhanden ist, doch ist die auftretende electromotorische Kraft nicht gemessen. Zwischen  $\text{CuSO}_4$  von 1,1 Proc. und  $\text{ZnSO}_4$  von 1,09 Proc. hat Wild den Temperaturcoefficienten  $+0,0000036$  beobachtet. Diese Grösse ist für das Electrometer nicht mehr messbar. Es erübrigt noch, aus den Temperaturcoefficienten, welche zwischen Metallen und Flüssigkeiten und Flüssigkeiten und Flüssigkeiten beobachtet sind, die Temperaturcoefficienten der Elemente zu berechnen und mit den am Element gemessenen zu vergleichen. Man findet dann folgende Tabelle.

Element	berechnet	beobachtet
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{ZnHg}$ 15,5                      0,9	+ 0,000 190	+ 0,000 765
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{ZnHg}$ 15,5                      11,9	+ 0,000 503	+ 0,001 73
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{ZnHg}$ 18,5                      34,9	+ 0,000 686	+ 0,001 38
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{ZnHg}$ 1,3                        0,9	− 0,000 109	− 0,000 128
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{ZnHg}$ 1,3                        11,9	+ 0,000 059	+ 0,000 446
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{ZnHg}$ 1,3                        34,9	+ 0,000 410	—
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{ZnHg}$ 15,9                      25,0	− 0,000 116	<sup>1)</sup>
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{ZnHg}$ 15,9                      1,8	− 0,000 010	+ 0,000 616
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{ZnHg}$ 1,3                        25,0	− 0,000 157	<sup>1)</sup>
$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{ZnHg}$ 1,3                        1,8	− 0,000 051	+ 0,000 405

In der vorstehenden Zusammenstellung soll die Trennung der Zeichen zweier Verbindungen durch einen senkrechten Strich die Potentialdifferenz zwischen diesen Verbindungen bedeuten; die unter den Zeichen stehenden Zahlen geben den Procentgehalt der betreffenden Lösung an. In der dritten Columne sind als die beobachteten Werthe die Grössen  $\alpha$  der Tabellen auf p. 272 und 276 angeführt. Man ersieht aus

<sup>1)</sup> Die Temperaturcoefficienten dieser Combinationen sind nicht berechnet.

dieser Zusammenstellung, dass die Temperaturcoefficienten der Elemente durch die Coefficienten der einzelnen Contactstellen im allgemeinen nicht gegeben sind. Uebereinstimmung zwischen diesen beiden Grössen findet beim  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Element statt, wenn sämtliche Flüssigkeiten in starker Verdünnung angewendet werden. Eine ebenso geringe Uebereinstimmung findet beim  $\text{ZnSO}_4$ -Elemente statt. Die aus den einzelnen thermoelectrischen Spannungen berechneten Temperaturcoefficienten fallen stets negativ aus; die directen Beobachtungen ergeben dagegen, dass bei concentrirten  $\text{ZnSO}_4$ -Lösungen ein Minimum der electromotorischen Kraft bei  $20^\circ$  stattfindet, der Temperaturcoefficient also zuerst negativ ist und dann positiv wird, dass bei stark verdünntem Zinkvitriol der Temperaturcoefficient stark positiv wird.

#### Schluss.

Die von von Helmholtz<sup>1)</sup> aufgestellte Beziehung  $Q = \vartheta (\partial p / \partial \vartheta) E$  zwischen dem Temperaturcoefficienten eines Elementes, seiner electromotorischen Kraft und der Wärmetönung der in Betracht kommenden chemischen Processe ist von Czapski<sup>2)</sup> in dem Satze ausgesprochen: Diejenigen Elemente, welche nicht alle chemische Wärme in Stromarbeit umsetzen, haben eine mit wachsender Temperatur abnehmende electromotorische Kraft, und umgekehrt diejenigen, welche zum Theil auf Kosten ihres eigenen Wärmeinhaltes arbeiten, eine mit der Temperatur wachsende Kraft. Dieser Satz lässt sich auf das  $\text{ZnSO}_4$ -Element anwenden und führt zu der Folgerung, dass durch die Verwendung der verdünnten  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung bei allen Concentrationen der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung die Stromarbeit grösser ist, als die chemische Wärme; eine Anreicherung der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung bewirkt, dass electromotorische Kraft und chemische Wärme beide zunehmen, die letztere indessen schneller, als die erstere, denn bei Verwendung der 15,9-procentigen  $\text{CuSO}_4$ -Lösung ist der Temperaturcoefficient negativ in dem Intervall von  $0$ — $20^\circ$ . Zwischen  $20$  und  $40^\circ$  ist die chemische Wärme in derselben Weise gewachsen, wenn auch in diesem

1) v. Helmholtz, Berl. Ber. 1882. I. p. 22 ff.

2) Czapski, Wied. Ann. 21. p. 216. 1881.

Temperaturintervall die Stromarbeit die chemische Wärme noch übertrifft. Es deuten diese Verhältnisse darauf hin, dass die Lösungswärme des  $\text{CuSO}_4$  sehr veränderlich ist, je nach der Concentration der Lösung, in welcher gelöst wird, und dass ferner die Lösungswärme in den concentrirteren  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen abhängig ist von der Temperatur. Unsere Kenntniss von diesen Vorgängen geht indess noch nicht weit genug, um diese Frage zu entscheiden. Lassen wir die Concentration der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung ungeändert und die Concentration der  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung stetig abnehmen, so folgt aus der gleichen Zunahme der electromotorischen Kraft und des Temperaturcoefficienten, dass die secundäre Wärme wächst, sodass das Element, in welchem beiderseitig die verdünntesten Lösungen benutzt sind, unter starker Wärmeabsorption arbeiten müsste. Beim  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Element scheinen die Verhältnisse ähnlich zu liegen. Leider lassen sich auf diesen Fall die Schlüsse nicht anwenden, welche v. Helmholtz gezogen hat, da die vorkommenden Processe nicht reversibel sind. Um zu untersuchen, ob der v. Helmholtz'sche Satz nicht trotzdem bei diesem Elemente zutrifft, was sich aus dem parallel laufenden Verhalten der Temperaturcoefficienten und der electromotorischen Kräfte vermuthen lässt, mangelt uns vor allem die Kenntniss der Lösungswärme von  $\text{ZnSO}_4$  in verschiedenen concentrirten Schwefelsäurelösungen. Auffallend bleibt, dass in beiden Formen des Daniell'schen Elementes eine Verdünnung der Kupfersulfatlösung eine Abnahme des Temperaturcoefficienten hervorruft, während durch den nämlichen Vorgang im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Element die electromotorische Kraft verstärkt, im  $\text{ZnSO}_4$ -Element geschwächt wird. Bei Untersuchung des Accumulators hat sich ergeben, dass der Temperaturcoefficient gleich Null ist; es wird also bei der Entladung die gesammte chemische Energie in Stromarbeit verwandelt. Wenn daher die electromotorische Kraft des Accumulators genauer bekannt wäre, so würde sich die Bildungswärme des Bleisuperoxydes aus Bleioxyd berechnen lassen.

Die Resultate der vorstehenden Arbeit sind in Kürze die folgenden: Das Daniell'sche  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Element hat eine

mit der Temperatur wachsende electromotorische Kraft; der Werth der Temperaturcoefficienten ändert sich mit der Concentration der benutzten Flüssigkeiten; mit zunehmender Concentration der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung wächst der Temperaturcoefficient, erreicht bei 30 Proc. ein Maximum, um mit weiter wachsender Concentration wieder abzunehmen. Eine Verdünnung der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung bewirkt stets eine Abnahme des Temperaturcoefficienten. Das  $\text{ZnSO}_4$ -Element hat eine mit wachsender Temperatur abnehmende electromotorische Kraft; eine Verdünnung der Zinkvitriollösung bewirkt, dass der negative Temperaturcoefficient durch Null hindurch zu positiven Werthen übergeht. Eine Verdünnung der Lösung des Kupfersulfates bewirkt auch hier stets eine Abnahme des Temperaturcoefficienten.

#### Anhang.

Ich hatte ursprünglich die Absicht, die Combinationen  $\text{Cu} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{ZnHg}$  und  $\text{Pt} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{ZnHg}$  in derselben Richtung zu untersuchen, indessen war es nicht möglich, zu constanten Resultaten zu gelangen. Bei der ersten Combination lag die Ursache darin, dass die Oberfläche des electrolytisch dargestellten Kupfers von den stärker concentrirten Säuren sofort verändert wurde; die geringste Spur von Oxyd bewirkte eine Erhöhung der electromotorischen Kraft. Die drei untersuchten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen, welche einen Gehalt hatten von 0,9, 6,9, 11,9 Proc., liessen eine ganz geringe Zunahme der electromotorischen Kraft mit wachsender Temperatur erkennen. Die Versuche mit Platin in Schwefelsäure führten überhaupt zu keinem Resultate, trotzdem das Pt vor dem Gebrauche jedesmal stark ausgeglüht wurde. Indessen zeigte sich, dass beim Erkalten wahrscheinlich Luft absorbiert wurde, und die electromotorische Kraft war jedesmal eine andere, je nachdem das Pt längere oder kürzere Zeit in den kurzen Röhrchen gestanden hatte. Bei der Untersuchung des Accumulators hatte ich die Schwefelsäure verschiedene male unter der Luftpumpe von den aufgelösten Gasen befreit und bei dieser Gelegenheit eine starke Entwicklung von Gas an der Bleiplate bemerkt. Dies brachte mich auf die Ver-

muthung, dass das metallische Blei in sehr fein vertheiltem Zustande Wasserstoff absorbirt. Ich stellte mir durch Ausfällen mit Zink aus einer Lösung von essigsaurem Blei fein zertheiltes Blei her. Mit Hülfe des in Fig. 9 gezeichneten Apparates, der wohl ohne Erklärung verständlich ist, wurde der Versuch gemacht und ergab das Resultat, dass 0,19 ccm Blei 0,0388 ccm Wasserstoff absorbiren, dass das Blei im Stande ist, das 0,206fache seines Volumens zu absorbiren. Durch Erhitzen im luftleeren Raume auf  $100^{\circ}$  war das Blei vor dem Versuche von einem etwaigen Gasgehalte befreit. Ein Einfluss dieser geringen Absorption auf die electricischen Spannungen im Accumulator ist nicht anzunehmen.

### III. Ueber das Zerstäuben glühender Metalle; von Alfred Berliner.

(Hierzu Taf. III Fig. 11.)

§ 1. Hr. Nahrwold<sup>1)</sup> hat die interessante Thatsache entdeckt, dass von einem glühenden Draht Theilchen fortgeschleudert werden, welche auf einer benachbarten Glaswand einen Beschlag bilden können. Die Ursache dieser Erscheinung lässt Hr. Nahrwold<sup>2)</sup> unentschieden, indem er sagt: „Ob nun Platin- oder Platinoxidtheilchen fortgeschleudert werden, oder ob das Platin verdampft und sich in geringer Entfernung vom Draht wieder zu festen Theilchen condensirt, spielt für die vorliegende Untersuchung keine Rolle.“

§ 2. Bei Gelegenheit von Versuchen, die ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Warburg im physikalischen Institut der Universität Freiburg i. B. über Occlusion der Gase durch Platin anstellte, habe ich die Ursache der erwähnten Erscheinung gefunden. Bei diesen Versuchen wurde das Metall, ein dünner Platinstreifen, vor der Beladung mit dem zu untersuchenden Gase durch stundenlanges Glühen

1) Nahrwold, Wied. Ann. 31. p. 467. 1887.

2) l. c. p. 469.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXIII.

im Vacuum von occludirten Gasen möglichst befreit. Der Platinstreifen befand sich in einem engen Glasrohr, und es bildete sich der von Hrn. Nahrwold beobachtete Beschlag an den Wänden des Rohres. Es schien mir nun, als ob der Beschlag um so stärker hervortrat, je mehr occludirtes Gas das Metall abgab, und es entstand hierdurch die Vermuthung, dass die Abgabe occludirten Gases nothwendige Bedingung für das Eintreten des Beschlages sei.

Diese Vermuthung hat sich durch besondere Versuche, welche im Folgenden mitzutheilen ich mir erlaube, als richtig ergeben.

§ 3. Das Platin wurde durch einen galvanischen Strom zum Glühen gebracht und die kupfernen Zuleitungsdrähte des letzteren bei den ersten Versuchen mit Siegelack eingekittet. Da bei dem viele Stunden lang dauernden Glühen dieser Verschluss nicht genügte, so wurde bei den definitiven Versuchen alles eingeschmolzen und der Apparat so eingerichtet, wie Fig. 11 zeigt.

An die dicken, ca. 20 cm langen Kupferdrähte *a* war je ein 5 cm langer Platindraht *b* angelöthet; die Kupferdrähte gingen durch das an einem Ende offene Rohr *c* hindurch, in dessen anderes Ende der Platindraht auf einer Länge von 2 cm so eingeschmolzen war, dass aus dem Glase nur ein ganz kleiner Platinhaken *d* herausragte; an diesen wurde das zu untersuchende Metall *e* angehängt. Ueber die Röhre *c* wurden sechs 3 cm lange Glasöhren *f* lose aufgereiht. Das Ganze in die Glasröhre *g* gebracht, welche 40 cm lang war und 2,5 cm lichte Weite hatte, und Röhre *g* mit Röhre *c* bei *i* verschmolzen. Das Rohr *h* war bei *l* an eine Töppler-Hagen'sche Pumpe angeschmolzen; der Ansatz *k* diente zum Einlassen von Gas. Um das beim Glühen freiwerdende Gas aufzufangen, wurde das capillare Ausflussrohr der Pumpe etwas in das Ausflussgefäß hineingeführt, und über das erstere ein graduirtes, mit Quecksilber gefülltes Rohr gestülpt.

§ 4. Die Versuche wurden so angestellt, dass zuerst der ganze Apparat bei Zimmertemperatur möglichst luftleer gepumpt, dann das Auffangrohr über das Ausflussrohr

gestülpt, und darauf das Platinblech durch 4—6 Bunsen'sche Elemente zum hellroth Glühen gebracht wurde. Durch Einschaltung eines regulirbaren Widerstandes wurde die an einer Tangentenbussole beobachtete Stromstärke stets auf demselben Werth gehalten; und da zudem alle 5 Minuten das freigemachte Gas durch die Pumpe entfernt wurde, so glühte das Metall bei allen Versuchen in nahe gleicher Weise, resp. wenn viel Gas frei gemacht wurde, jedenfalls schwächer, als wenn nur wenig Gas austrat. Mit dem Glühen wurde so lange fortgefahren, bis kein Gas mehr entwich, dann durch Klopfen und Neigen die zweite Glasröhre über das Platin gebracht, und nun von neuem das gasfreie Platin geglüht, womöglich ebenso lange als das erste mal. Oefters wurde schon nach einer Stunde, ehe alles Gas dem Metall entzogen war, eine neue Röhre übergeschoben, damit der Unterschied im Beschlage leichter hervortrat.

Hierauf wurde der Apparat wieder mit Gas gefüllt und das Platin mehrere Stunden lang mit demselben in Berührung gelassen, worauf wieder luftleer gepumpt, die dritte Röhre übergeschoben und geglüht wurde. Dies wurde so lange fortgesetzt, bis kein Gas mehr kam, dann abermals eine neue Röhre übergeschoben u. s. w.

§ 5. Die Resultate, welche bei drei derartigen Versuchen erhalten wurden, sind der leichteren Uebersichtlichkeit wegen in drei Tabellen wiedergegeben. In der ersten Rubrik ist angegeben, ob das Metall Gase occludirt enthielt und welche, in der zweiten die Dauer des Glühens, in der dritten die Ablenkung, welche die Tangentenbussole zeigte. Die vierte Rubrik enthält die Nummern der übergeschobenen Glasröhren, die fünfte den gebildeten Beschlag und die sechste Bemerkungen.

Am vollständigsten ist die dritte Versuchsreihe (Tab. III). Dieselbe zeigt, dass glühendes Platin, nachdem es von occludirtem Gas befreit ist, nicht mehr zerstäubt, dass aber Zerstäuben sofort wieder eintritt, wenn dem Metall eine neue Gasbeladung ertheilt ist.



Tabelle I.

	Dauer des Glühens	Ablenk. der Tan- gentenb.	Nr. der Röhre	Gebildeter Beschlag
Platin in gewöhnlichem Zu- stande; enthält Gase occl.	1 St.	43°	I	schwarz <sup>1)</sup>
gasfrei	7 $\frac{1}{4}$ "	"	"	"
Nachdem das Pt. während 42 Stund. atm. Luft occlu- dirt hatte . . . . .	5 $\frac{3}{4}$ "	"	II	keiner <sup>2)</sup>
	$\frac{1}{2}$ "	"	III	sehr stark Platinspiegel
	$\frac{3}{4}$ "	"	"	

Bemerkungen: 1) Das Blech glüht hellgelb. 2) Bei diesem Ver-  
suche wurde das Vol. des frei gewordenen Gases nicht bestimmt.

Tabelle II.

	Dauer des Glühens	Ablenk. der Tan- gentenb.	Nr. der Röhre	Gebildeter Beschlag
Platin in gewöhnlichem Zu- stande; enthält Gase occl.	35 M.	43°	I	violett <sup>1)</sup>
gasfrei	1 St.	"	"	braun
Nachdem das Pt. 42 St. in Wasserstoffatm. gestand.	5 "	"	"	dunkelbraun <sup>2)</sup>
Aufs neue mit Wasserstoff beladen . . . . .	4 $\frac{1}{2}$ "	"	II	keiner
	5 $\frac{3}{4}$ "	37	III	sehr schwach <sup>3)</sup>
	$\frac{1}{4}$ "	43	"	sehr stark <sup>4)</sup>
	$\frac{3}{4}$ "	"	"	undurchsichtiger Platinspiegel <sup>5)</sup>

Bemerkungen: 1) Das Blech glüht hellgelb. 2) Im ganzen sind  
ca. 400 cbmm Gas frei geworden. 3) Das Platin glüht nur dunkelroth  
und werden nur Spuren von Gas frei. 4) Es wird sehr viel Gas frei;  
das Metall glüht gelb. 5) Es sind 250 cbmm Gas frei geworden. Das  
Pt. schmilzt plötzlich durch.

Tabelle III.

	Dauer des Glühens	Ablenk. der Tan- gentenb.	Nr. der Röhre	Gebildeter Beschlag
Platin in gewöhnlichem Zu- stande; enthält Gase occl.	10 M.	46°	I	stark <sup>1)</sup>
	2 St.	"	"	undurchsichtig spiegelnd <sup>2)</sup>

Bemerkungen: 1) Das Platin glüht hellgelb. 2) Das Vol. des  
ausgepumpten Gases betrug ca. 280 cbmm. Diese Zahl ist ungenau, da  
etwas Gas verloren ging.

(Fortsetzung von Tabelle III.)

	Dauer des Glühens	Ablenk. der Tan- gentenb.	Nr. der Röhre	Gebildeter Beschlag
gasfrei Pt. hat während $4\frac{1}{2}$ Stund. Luft occludirt, der $\text{CO}_2$ und Feuchtigkeit entzo- gen war . . . . .	$1\frac{1}{2}$ St.	$46^\circ$	II	keiner
	$\frac{3}{4}$ "	45	III	stark <sup>1)</sup>
	1 "	"	"	"
	$1\frac{1}{2}$ "	50	IV	sehr starker
gasfrei	20 M.	"	V	Spiegel <sup>2)</sup> keiner <sup>3)</sup>

Bemerkungen: 1) Der Beschlag ist ebenso stark als der in Rohr I. 2) Blech glüht fast weiss. Das frei gewordene Gas beträgt ca. 400 cbmm. 3) Das Platinblech schmilzt durch.

§ 6. Palladium zerstäubt unter gleichen Umständen leichter als Platin und schon bei tieferer Temperatur, nämlich dunkler Rothglüht. Dies geht aus der folgenden Tabelle hervor, welche auch für Palladium als Ursache des Zerstäubens die Abgabe occludirten Gases darlegt.

Tabelle IV.

	Dauer des Glühens	Ablenk. der Tan- gentenb.	Nr. der Röhre	Gebildeter Beschlag
Palladium in gewöhnl. Zu- stande; enth. Gase occl.	3 St. — M.	$43^\circ$	I	sehr stark. Sp. <sup>1)</sup>
	4 " 55 "	"	II	" " " " <sup>2)</sup>
gasfrei Nachdem das Palladium 6 St. Wasserstoff occlu- dirt hat . . . . .	$2\frac{1}{2}$ St.	"	III	sehr schwach <sup>3)</sup>
	$\frac{1}{4}$ "	41	IV	stark. Beschlag <sup>4)</sup>
	1 St.	"	"	sehr stark. Spieg.
	$7\frac{1}{2}$ "	"	V	" " " " <sup>5)</sup>
gasfrei	4 "	"	VI	sehr schwach <sup>6)</sup>

Bemerkungen: 1) Das Palladium glüht roth. 2) Es sind im ganzen ca. 550 cbmm Gas frei geworden. 3) Es wurden noch Spuren von Gas frei. 4) Das Metall glüht nur noch dunkelroth. 5) Das Vol. des frei gewordenen Gases betrug ca. 580 cbmm. 6) Es wurden noch Spuren von Gas frei.

§ 7. Auf Grund dieser Versuche kann man behaupten, dass nothwendige Bedingung für das Zerstäuben glühender

Metalle das Entweichen occludirten Gases ist. Wahrscheinlich bewirkt das austretende Gas das Zerstäuben auf rein mechanischem Wege; es kann hierbei an die Beobachtungen des Hrn. J. B. Hannay<sup>1)</sup> erinnert werden, wonach Glas, welches unter Druck Sauerstoff und Kohlensäure absorbiert hat, beim schnellen Erhitzen bis zum Erweichen des Glases das absorbierte Gas unter Aufschäumen des Glases entweichen lässt. Könnte man den zerstäubenden Draht in stark vergrößertem Maassstabe beobachten, so würde man vermuthlich eine rasche Folge von Gaseruptionen sehen, durch welche Theile des glühenden Metalles fortgeschleudert werden.

§ 8. Wahrscheinlich entsteht der schwarze Absatz, der sich in den Glühlampen bei längerem Gebrauche bildet, auf dieselbe Weise. Die Kohle<sup>2)</sup> absorbiert bis zum 1600fachen ihres eigenen Volumens an Gasen, und wenn auch ein Theil dieses Gases durch längeres Ausglühen im Vacuum vor dem Zerschmelzen des Glasballons entfernt wird, so bleibt doch noch ein beträchtlicher Theil zurück, welcher beim späteren Glühen entweicht und dabei etwas Kohle mit sich fortreisst. Die nach dem Glühen erkaltende Kohle absorbiert wieder einen Theil des freigewordenen Gases, gibt dasselbe beim Glühen wieder ab und zerstäubt dadurch von neuem. So geht das Spiel fort, und es entsteht allmählich ein sichtbarer Beschlag.

§ 9. Bei manchen Glühlampen ist die Kohle an den Platindraht mit electrolytisch niedergeschlagenem Kupfer befestigt. In diesen Lampen, welche ich aus der electrotechnischen Fabrik Waldkirch in Waldkirch erhielt, bildet sich auf dem das Kupfer umgebenden Theile der Glaswand ein Beschlag, der im durchfallenden Lichte bläulich, im reflectirten kupferfarbig ist. Hr. Prof. Baumann hatte die Güte, die chemische Analyse dieses Beschlages vorzunehmen, und stellte fest, dass er aus Kupfer besteht. Damit ist auch das Zerstäuben des Kupfers nachgewiesen.

1) J. B. Hannay, Chem. News. 44. p. 3 u. 4. 1881. Chem. Ber. 14. p. 2221. 1881.

2) Heim, Electrot. Zeitschr. 7. p. 505. 1886.

§ 10. Ein Metalldraht, welcher bei der Glimmentladung als Kathode dient, hat auch eine hohe Temperatur und enthält Gas occludirt; die Bedingungen, welche das Zerstäuben herbeiführen, sind also hier unabhängig von dem electrischen Zustand des Drahtes erfüllt. Ob electrische Kräfte an der Erscheinung des Zerstäubens hier mitbetheiligt sind, muss durch besondere Versuche entschieden werden.

Phys. Labor. d. Univ. Freiburg i. B., im Nov. 1887.

#### IV. Ueber die Leitung der Electricität durch die Gase; von F. Narr in München.

(Hierzu Taf. III Fig. 12.)

1. Gegen die Annahme einer Leitung der Electricität durch die Gase werden vor allem Versuche angeführt, die in genauerer Weise zuerst von Hittorf angestellt worden zu sein scheinen.<sup>1)</sup> Derselbe befestigte nämlich in einer mit einer Quecksilberluftpumpe verbundenen Glasröhre an einem langen Schellackstäbchen ein Paar Goldblättchen und lud sie durch eine mittelst eines Stöpsels drehbare Messingfeder. War die Röhre mit wohlgetrocknetem Wasserstoff gefüllt und auf dem Boden derselben wasserfreie Phosphorsäure ausgebreitet, so war bei gewöhnlichem Druck und auch bei starker Verdünnung die Ladung der Blättchen noch nach vier Tagen sichtbar. Aus diesen Versuchen folgerte Hittorf, dass trockener Wasserstoff die Electricität nicht leite.

Auf einem anderen Wege nahm Nahrwold<sup>2)</sup> dieselbe Frage wiederholt auf, indem er direct den electrischen Zustand von Luft, in die er Electricität ausströmen liess, mittelst eines Quecksilbercollectors electrometrisch untersuchte. Auch er gelangte zu der sehr wahrscheinlichen

1) Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 595. 1879. — G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 4. p. 601. 1885.

2) Nahrwold, Wied. Ann. 5. p. 460. 1878 u. 31. p. 448. 1887.

Folgerung, dass atmosphärische Luft und ebensowohl auch andere Gase nicht statisch electricisirt werden können, und dass der Verlust, den ein mit Electricität belegter Körper in einem Gasraume erleide, nur auf Rechnung des Staubes, der in demselben schwebt, gesetzt werden dürfe.

Gerade diese letztere Untersuchung hat mich angeregt, die Beweiskraft der Versuche, die gegen eine Leitung der Electricität durch die Gase sprechen sollten, einer näheren Betrachtung zu unterziehen; indem ich hiermit das Ergebniss derselben veröffentliche, schliesse ich zugleich einige neue Versuche an, die ich schon im vorigen Winter über denselben Gegenstand angestellt habe.

2. Was zunächst Hittorf's Versuche angeht, so stimmt das, wie mir wenigstens der Beschreibung nach scheint, seiner Beobachtung allein zugängige Ergebniss vollkommen mit dem von mir unter den entsprechenden Verhältnissen erhaltenen überein. Führt man nämlich einen isolirten Leiter in einem Gasraume mit isolirter Hülle, wie es das Gasgefäss Hittorf's war, Electricität zu, so nimmt derselbe eine Ladung an, die, wie ich an verschiedenen Apparaten nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, sich in der Folge relativ wenig ändert, mag man Wasserstoff, Luft oder Kohlensäure, und zwar in beliebiger Dichte anwenden. Diese Ladungen sind aber, was Hittorf bei seiner Versuchsanordnung wohl nicht näher beobachten konnte, bei gleicher Electricitätszufuhr in verschieden dichten und verschiedenartigen Gasen verschieden und weisen also auf einen von der Natur und Dichte des Gasraumes abhängigen, mit der Electricitätszufuhr eintretenden und nach sehr kurzer Zeit abschliessenden aber doch sehr geschwächten Vorgang hin, der im Erfolge einem von der Natur und Dichte des Gases abhängigen Electricitätsverluste an dem geladenen Leiter gleichkommt und jedenfalls Hittorf's Folgerung nicht als eine zwingende erscheinen lässt.

Auch Nahrwold's Versuche scheinen mir die Frage nach der Leitung der Electricität durch die Gase vollstän-

---

1) F. Narr, Wied. Ann. 5. p. 145. 1878; 8. p. 266. 1879; 11. p. 155. 1880; 16. p. 558. 1882; 22. p. 580. 1884.

dig offen zu lassen. Unzweifelhaft beweisen sie nur, dass in Luft schwebender Staub, was nach seiner Form und Zusammensetzung nicht gerade zu verwundern ist, die Ableitung der in den Gasraum ausströmenden Electricität in höherem Maasse zu bewirken im Stande ist; sie lassen dagegen vollkommen unentschieden, ob nicht nebenher doch ein Uebergang von Electricität durch das Gas selbst stattfindet.

Wenn wir nämlich auch die zwar wahrscheinliche, aber doch nicht nothwendige Annahme festhalten, dass die Leitung der Electricität durch einen gasförmigen Körper mit einer statischen Ladung seiner Molecüle verbunden sei, so ist damit noch nicht zugegeben, dass ersterer Vorgang als ausgeschlossen zu betrachten sei, wenn letztere auf dem von Nahrwold eingeschlagenen Wege entweder gar nicht oder nur in minder erheblichem Maasse nachgewiesen werden könne. In dieser Auffassung wird man sich nämlich zunächst bei der Conception der Leitung der Electricität durch die Gase an die Vorstellungen über die Wärmeleitung derselben anschliessen; bei der weiteren Ausbildung dieser Conception wird man sich aber doch in erster Linie des Unterschiedes bewusst bleiben müssen, der zwischen diesen beiden Vorgängen durch die electrischen Anziehungs- und Abstoßungserscheinungen, die sich in dieser Auffassung vor allem gerade in der Nähe des der Entladung ausgesetzten Körpers vollziehen müssen, geschaffen werden wird. Gerade in einem so dichten Gase, wie es Nahrwold zur Anwendung brachte, können diese Begleiterscheinungen die Folge nach sich ziehen, dass nur ungemein geringe Electricitätsmengen in die einzelnen von der Entladungsstelle entfernten Theile des Gases eindringen, wie sie Nahrwold in der That immer auch in der vom Staube mehr oder minder befreiten Luft nachweisen konnte.

Mit vollem Rechte glaube ich daher auch Nahrwold gegenüber auf meine entgegenstehenden Versuche hinweisen zu dürfen, die immer in dem oben angegebenen Sinne einen von der Natur und Dichte des Gasraumes abhängigen Electricitätsverlust an dem geladenen Körper ergaben. Ich, der ich selbstverständlich immer mit möglichst reinen staubfreien

Gasen zu arbeiten suchte, habe nie bemerkt, dass das Gas an sich durch vorhergehende Entladungen in dasselbe in dem Sinne inactiv geworden wäre, wie dies Nahrwold aus seinen Versuchen folgert. Auch die Versuche, bei denen ich eine Sättigung des Gases mit Electricität anstrebte, können hier nicht angezogen werden, weil der Einfluss der Sättigung bei ihnen um so mehr verschwand, je grösser die Zwischenzeit war, in der mein Apparat vollkommen ruhig und luftdicht abgeschlossen, bei Erdverbindung der Hülle sich selbst überlassen blieb, in der also weder neuer Staub eintreten, noch der etwa schon vorhandene in das Gas aufgewirbelt werden konnte.<sup>1)</sup> Allein Nahrwold selbst gibt ja auch Thatsachen zu, die ein Verschwinden von Electricität in den umgebenden Gasraum unzweifelhaft machen, ohne dass man hierbei dem Staube, der in demselben schwebt, eine besondere Rolle zuweisen könnte.

Wir stehen hier einfach vor einem Problem, das noch voll von Räthseln und nicht mit einem Anlaufe zu lösen ist. So lange wir von einer annähernd klaren mechanischen Vorstellung über den Durchgang der Electricität durch Gase noch so weit entfernt sind, wie ich dies oben anzudeuten suchte, und wie dies auch erst kürzlich von R. v. Helmholtz, der doch eigentlich auch bei seinen interessanten Versuchen das Ungenügende der Staubtheorie zugeben musste, betont wurde<sup>2)</sup>, kann unsere Aufgabe nur darin bestehen, neue Thatsachen zu gewinnen, welche die Rolle der Gase allmählich aufhellen. Da solche in zweckentsprechender Weise nur durch normale, d. h. mit der grössten Regelmässigkeit ausgebildete und durch secundäre Vorgänge nicht entstellte Erscheinungen geliefert werden können, so halte ich an der Anwendung erstens einer mässigen Dichte der Electricität auf dem der Entladung ausgesetzten Körper, dann nicht blos von dichten, sondern auch von dünnen Gasen und endlich einer möglichst einfachen Versuchsanordnung unverändert fest.

---

1) F. Narr, Wied. Ann. 22. p. 550. 1884.

2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32. p. 1. 1887.



3. Meine früheren oben angeführten Untersuchungen hatten die Thatsache ergeben, dass auf einer Metallkugel, die isolirt in der Mitte eines kugelförmig begrenzten Gasraumes angebracht ist und bei isolirter, aber leitender Hülle desselben eine bestimmte Electricitätsmenge empfängt, zuerst ein mit der Verdünnung des Gases wachsender stärkerer Electricitätsverlust eintritt, an den sich ein mässiger „Zerstreuungsprocess“ anschliesst, und dass sich derselbe Doppelvorgang wiederholt, wenn die Hülle des Gasraumes mit der Erde in leitende Verbindung gebracht wird. Da ich alle Abänderungen, denen dieser ganze Vorgang im Rahmen meiner bisherigen Versuchsanordnung zugänglich war, bei meinen früheren Arbeiten erschöpft zu haben schien, so kam mir der Gedanke, die Versuchsanordnung selbst passend umzugestalten und so vielleicht neue Gesichtspunkte zu gewinnen. Die Idee, von der ich geleitet wurde, war folgende.

Wenn wirklich der Electricitätsverlust, den ich an meiner Versuchskugel im ersten Theile des oben beschriebenen Gesamtvorganges beobachtete, durch eine Leitung des Gases entsteht, so muss diese gemäss den gewonnenen Thatsachen eine mit der Verdünnung des Gases wachsende Electricitätsmenge auf die Hülle desselben führen, dieselbe wird selbstverständlich durch die folgende Erdverbindung der Hülle entfernt und kann, da nun im zweiten Theile des beobachteten Gesamtvorganges eine neue Entladung eintritt, nur als ein Hinderniss derselben aufgefasst werden. Geben wir aber die gemachte Grundannahme zu, so muss dieselbe Erscheinung, die durch die Erdverbindung der Hülle herbeigeführt wurde, auch durch eine Gasschicht hervorgerufen werden können, die wir in geeigneter Weise mit jener Hülle in Berührung bringen und zur Erde ableiten. Da die Anzahl der Theilchen dieser Gasschicht, die mit der grossen Fläche der leitenden Hülle in Berührung stehen oder treten, immer eine sehr grosse ist, mag die Gasschicht selbst eine grössere oder geringere Dichte besitzen, so hat man zu erwarten, dass die Erscheinung sich fast als unabhängig von der letzten erweist.

4. Um diese Idee zu verwirklichen, construirte ich fol-

genden Apparat, der in Fig. 12 in einem schematischen Durchschnitt dargestellt ist. Zwei oben kugelförmig geschlossene und unten offene Hohlcyylinder von Messing, von denen der eine einen Durchmesser von 17 cm, der andere einen solchen von 11 cm besass, wurden so übereinander gestülpt, dass ihre Axen in eine Gerade fielen, und allerseits, auch zwischen den beiden Kugelhappen ein freier Zwischenraum von 3 cm Weite blieb. In dieser gegenseitigen Lage wurden sie dann in einem cylindrischen Metallring von 2 cm Höhe in der Art wohl isolirt und befestigt, dass sie zunächst auf Streifen von sehr gut isolirendem Glase, die innerhalb des Ringes vermittelst einer Schellackschicht fixirt waren, gestellt wurden, und dann der ganze Ring mit einer schon oft von mir erprobten Mischung von Siegellack und Schellack ausgegossen wurde. Die Oeffnung des Ringes communicirte nur mit dem inneren Cylinder und wurde, nachdem der ganze Apparat in umgekehrter Lage, wie ihn die Fig. 12 zeigt, auf einem sehr gut isolirenden Glase mit Wachs befestigt war, mit einer kleinen abgeschliffenen Glasglocke geschlossen. Ein an dieser letzteren seitlich angebrachter Tubulus mit Hahn ermöglichte eine Verbindung des inneren Cylinders mit der Luftpumpe, während ein zweiter oben befindlicher Tubulus luftdicht und isolirt den Draht hindurch liess, der an seinem einen Ende, in der Mitte des inneren Cylinderraumes, die Versuchskugel trug, mit seinem anderen Ende aber die Verbindung mit dem Electrometer herstellte. Alle Einzelheiten dieser ganzen Einrichtung wurden genau in der früher beschriebenen Weise<sup>1)</sup> ausgeführt. Auch der äussere Cylinderraum war durch eine eingekittete Röhre mit Hahn mit der Pumpe zu verbinden.

5. Zunächst füllte ich den inneren Cylinderraum mit trockener Luft von 720 mm Druck. Versah ich nun die in diesem Raume befindliche isolirte Versuchskugel mit einer Ladung, die in der gewählten Einheit = 590 war, so sank dieselbe infolge der Zerstreuung bis zum Ende einer Minute auf 585 und, als ich in demselben Augenblicke den bisher

1) F. Narr, Wied. Ann. 16. p. 558 f. 1882.

isolirten äusseren Cylinder mit der Erde in Verbindung brachte, innerhalb der nächsten Minute auf 538, mochte nun der äussere Cylinderraum mit Luft von 720 oder 1 mm Druck gefüllt sein.

Füllte ich dagegen den inneren Cylinderraum mit trockener Luft von 1 mm Druck, so erhielt ich, als ich der Kugel wieder die gleiche Electricitätsmenge zuführte, nur eine Ladung = 475, die bis zum Ende der folgenden Minute wieder um ungefähr fünf Einheiten herabsank und, als ich in demselben Augenblicke wieder den bisher isolirten äusseren Cylinder mit der Erde in Verbindung setzte, nach einer weiteren Minute nur noch 214, resp. 171 betrug, als der äussere Cylinderraum mit Luft zuerst von 720 und dann von 1 mm Druck gefüllt war.

Der Vergleich dieser Resultate mit den von mir früher erhaltenen ergibt eine merkwürdige Uebereinstimmung derselben. Die an die Hülle des eigentlichen Versuchsraumes angefügte abgeleitete Gasschicht füllt vollkommen die Rolle der directen Erdverbindung der ersteren aus, und zwar fast unabhängig von der Dichte, die in ihr herrscht, wie dies oben aus den Anschauungen der kinetischen Gastheorie gefolgert worden war.

---

V. *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper;*  
von Wilhelm Hallwachs.

---

§ 1.

In einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung<sup>1)</sup> hat Hr. Hertz Versuche über die Abhängigkeit der maximalen Länge eines Inductionsfunkens von der Bestrahlung desselben durch einen zweiten Inductionsfunken beschrieben. Er wies nach, dass die beobachtete Erscheinung eine Wirkung ultra-

---

1) H. Hertz, Berl. Ber. 1887. p. 487. Wied. Ann. 31. p. 983. 1887.

violetter Lichtstrahlen sei; eine weitere Aufklärung über die Natur des Phänomens konnte jedoch bei den verwickelten Versuchsbedingungen, unter welchen dasselbe aufgefunden wurde, noch nicht erhalten werden. Ich habe versucht, verwandte Erscheinungen, welche unter einfachen Versuchsbedingungen verlaufen, zu erhalten, um dadurch das Phänomen einer Erklärung zugänglicher zu machen. Dies gelang bei der Untersuchung der Einwirkung des electrischen Lichtes auf electrostatisch geladene Körper. Schon vor Hrn. Hertz hatte Hr. Schuster<sup>1)</sup> und nach ihm Hr. Arrhenius<sup>2)</sup> Erscheinungen beschrieben, welche in nahem Zusammenhang mit dem Hertz'schen Phänomen zu stehen scheinen. Ueber diese Arbeiten geht die Hertz'sche insofern hinaus, als in ihr bereits der Nachweis über die erste Ursache der Erscheinung geliefert ist.

Die Versuche, welche ich über den Einfluss des electrischen Lichtes auf electrostatisch geladene Körper angestellt habe, waren meist auf folgende Weise angeordnet. Eine blank geputzte, kreisförmige Zn-Platte von etwa 8 cm Durchmesser hing an einem isolirenden Stativ und war durch einen Draht mit einem Goldblattelektroskop in Verbindung gesetzt. Vor der Zinkplatte stand parallel mit ihr ein grosser Schirm aus Zinkblech von etwa 70 cm Breite und 60 cm Höhe. In der Mitte desselben befand sich ein Marienglasfenster, durch welches die Strahlen einer jenseits aufgestellten Siemens'schen Bogenlampe auf die Platte fallen konnten. Das System aus Platte und Goldblättern isolirte gut: während eines Tages nahm die Ablenkung um etwa  $\frac{1}{4}$  ab, während der Dauer eines Versuches um keinen merkbaren Betrag. Auch wenn die Bogenlampe im Gang, das Marienglasfenster aber durch geeignete Substanzen bedeckt war, blieb die Isolation völlig erhalten.

Ladet man die Platte sammt Electroskop, welches letzteres von den Strahlen nicht getroffen werden

1) Schuster, Proc. Roy. Lond. Soc. 42. p. 371. 1887.

2) S. Arrhenius, Verh. der schwedischen Acad. 44. p. 405. 1887. Wied. Ann. 32. p. 545. 1887.

kann, negativ electrisch, so beginnen, sobald die Lichtstrahlen auf die Platte auftreffen, die Goldblättchen lebhaft zusammenzufallen; bei positiver Ladung tritt ein Zusammenfallen auf den ersten Blick gar nicht, bei genauerer Untersuchung erst nach längerer Zeit in merklichem Betrag ein.

Um über die Geschwindigkeit des Zusammenfallens der Blättchen einen quantitativen Anhalt zu bekommen, wurde auf der einen Glasplatte des Beetz'schen Electroskops eine Theilung aufgetragen und die Verschiebungen der Enden der Goldblättchen auf dieser Theilung von einem entfernten fixen Punkt aus durch eine Linse beobachtet. Dabei ergab sich z. B., wenn der Abstand der frisch geputzten Zn-Platte vom Lichtbogen 70 cm betrug, bei negativer Ladung in 5 Sekunden eine Abnahme der Divergenz um 70 Proc., nach 10 Sekunden waren die Blättchen ganz zusammengefallen. Bei positiver Ladung erhielt man in 60 Sekunden nur eine Abnahme von 10 Proc. Die Wirkung konnte bis zu sehr grossen Entfernungen, z. B. 3 m, noch beobachtet werden. Ihre Intensität hing sehr von der Grösse des Lichtbogens ab.

§ 2. Die Wirkung des electrischen Lichtbogens geht hauptsächlich von den ultravioletten Strahlen aus.

Hr. Hertz hat nachgewiesen, dass die von ihm beobachtete Erscheinung auf eine Wirkung der ultravioletten Lichtstrahlen zurückzuführen ist. Durch den gleichen, analog geführten Nachweis für unsere Erscheinung ist ihr Zusammenhang mit der von Hertz hergestellt. Die Erklärung für beide wird unter den einfacheren Versuchsbedingungen vielleicht leichter gelingen.

a) Absorbirende Wirkung verschiedener Medien. — Um die Schwächung der Wirkung beim Durchgang der Lichtstrahlen durch zwischengeschaltete Platten zu untersuchen, wurde an Stelle des Marienglasfensters eine Blende aus Metallblech gesetzt, welche eine quadratische Oeffnung von 4 cm Seite besass. Die benutzten Platten bedeckten diese Oeffnung vollständig. Der Abstand zwischen

dem Bogen und der electrisirten Zinkplatte betrug 100 cm. Die folgende Tabelle enthält unter den Namen der einzelnen Substanzen die Dicken der absorbirenden Platten in Millimetern, darunter die Anzahl der Secunden, während welcher die Zinkplatte beleuchtet wurde, und weiter die zugehörigen Divergenzabnahmen in Procenten der Anfangsdivergenz, welche in allen Fällen gleich gewählt wurde. Die Ladung war immer negativ, die Wirkung bei positiver Electrisirung in allen Fällen sehr klein.

#### Gut durchlässige Substanzen.

Ohne Platte		Marienglas	Marienglas	Bergkrystall	Steinsalz
		$d = 1 \text{ mm}$	$d = 4,6 \text{ mm}$	$d = 6,2 \text{ mm}$	$d = 3 \text{ mm}$
5 sec.	10 sec	5 10 15	5 10	5 10	5 10 15
65 Proc.	100 Proc.	35 70 80	30 70	35 80	30 60 80

#### Kalkspath

$d = 57 \text{ mm}$

10 Sec	20	30	40	50
10 Proc.	30	40	60	75

Da eine Marienglasplatte von 4,6 mm Dicke die Wirkung nicht mehr herabmindert, wie eine solche von 1 mm Dicke, so ist anzunehmen, dass die Abnahme der Wirkung durch Reflexion des Lichtes an der Vorderfläche der Platte hervorgerufen wird und diese nicht merklich absorbirt. Dasselbe gilt für Bergkrystall. Steinsalz und Kalkspath absorbiren etwas. Bei einer Dicke von 57 mm liess der letztere die Wirkung noch gut durch.

#### Stark absorbirende Substanzen.

Metalle, Pappe und Papier heben jede Abnahme der Divergenz auf. Bei Glimmer von nur 0,09 mm Dicke und bei Glas von 2,5 mm Dicke konnte in 120 Secunden keine Spur von Abnahme bemerkt werden.

Um auch über die Absorption von Flüssigkeiten einen Anhalt zu gewinnen, wurde eine Marienglasplatte mit Wasser benetzt, die Abnahme verlief dann ebenso wie ohne Wasserbedeckung. Fügte man einen Tropfen  $\text{HgNO}_3$  Lösung zu, so hörte die Durchlässigkeit der Platte völlig auf. Das Nämliche trat bei Benetzung mit Petroleum ein.

Auch Gase zeigen Absorption. Stieg zwischen Platte und Lichtbogen ein Leuchtgasstrom auf, so fand die Divergenzabnahme nur mit halber Geschwindigkeit statt.

Für anderweitige Versuche war es wünschenswerth, zu wissen, ob die Wirkung durch Drahtnetz hindurchgehen kann. Bei Anwendung eines sehr dichten Messingdrahtnetzes ergaben sich in 10, 20 und 30 Secunden Abnahmen von 40, 65 und 85 Proc., sodass also Drahtnetz die Wirkung nicht abhält.

Alle Versuche über die Absorption sind in Uebereinstimmung mit den Resultaten von Hrn. Hertz.

b) Reflexion. — Bei der Untersuchung der Reflexion der Wirkung wurde der grosse Blechschirm mit Marienglasfenster 34 cm vom Lichtbogen entfernt aufgestellt. Direct hinter dem Fenster stand die reflectirende Fläche 45° gegen den Gang der Lichtstrahlen geneigt. Die Zinkplatte befand sich auf der Seite durch den grossen Schirm ebenso wie das Electroskop vor directen Lichtstrahlen geschützt. Der Abstand der Zinkplatte von der reflectirenden Fläche betrug 30 cm, sodass die Strahlen vom Bogen bis zur Platte im Ganzen etwa 70 cm zu durchmessen hatten. Die Ladung war immer negativ. Um sicher zu sein, dass keine secundären Einflüsse mitwirkten, wurde vor und nach jedem Reflexionsversuch die Fläche mit schwarzem Papier überhängt: es fand dann in allen Fällen während 60 Secunden keine Abnahme der Divergenz statt. In der folgenden Tabelle sind unter den reflectirenden Substanzen die Belichtungszeiten und die zugehörigen Divergenzabnahmen angegeben.

Bergkrystall					Belegter Spiegel				Glimmer			Postpapier			
10 sec	20	30	40	50	10	20	30	60	20	40	60	20	60	90	120
15 Proc.	40	70	85	95	5	20	40	75	30	50	80	5	15	30	40

Die Reflexion findet am stärksten bei Bergkrystall statt; Glimmer und belegter Spiegel reflectirten nahe gleich gut, auch bei Postpapier liess sich eine Reflexion nachweisen.

c) Brechung. — Da die von dem Lichtbogen ausgehende Wirkung auch Brechung erleidet, lässt sich einfach nachweisen, welche Strahlen die Erscheinung veranlassen. Bei



den Versuchen über die Brechung wurde dieselbe Anordnung wie bei den Reflexionsbeobachtungen benutzt, nur an Stelle der reflectirenden Flächen ein Quarzprisma gesetzt. Konnte nun die Zn-Platte nur von den ultrarothten und äussersten rothen Strahlen des Spectrums getroffen werden, so fand keine Abnahme der Ladung statt. Befand sich die Platte dagegen im ultravioletten Theile des Spectrums, sodass gerade noch die letzten, sichtbaren, violetten Strahlen auf ihren Rand auftrafen, so ergab sich in 10, 20, 30, 40 und 50 Secunden eine Abnahme von 20, 40, 60, 75 und 85 Proc. Diejenigen Strahlen, welche die stärksten Wärmewirkungen ausüben, bedingen also die Erscheinung nicht, die ultravioletten Strahlen sind wirksam. Um zu sehen, ob die Strahlen des sichtbaren Spectrums einen bedeutenderen Einfluss haben, stellte man die Platte so auf, dass das ganze sichtbare Spectrum mit Ausnahme der letzten violetten Strahlen dieselbe traf. Es ergab sich dann in einer Minute eine Abnahme von nur 15 Proc., während in derselben Zeit die ultravioletten Strahlen die Goldblättchen zum vollständigen Zusammenfallen brachten. Es ist damit nachgewiesen, dass die ultravioletten Strahlen den Haupttheil der Wirkung bedingen, und dass die Strahlen des sichtbaren Spectrums nur einen geringen Einfluss haben. Bei der Erscheinung, welche Hr. Hertz beobachtet hat, war eine Wirkung der Strahlen des sichtbaren Spectrums nicht wahrzunehmen.

d) Wirkung des Magnesiumlichtes. — Man erhielt die Erscheinung, wenn auch weniger stark, so doch unter besonders einfachen Bedingungen und mit sehr einfachen Mitteln, wenn man sich des Magnesiumlichtes zur Bestrahlung der geladenen Zinkplatte bediente. Ein Stück Magnesiumband wurde allmählich durch eine Metallhülse geschoben, an deren vorderem Ende es zur Verbrennung gelangte. Die Strahlen fielen durch das Marienglasfenster des dazwischen stehenden grossen Schirms auf die 24 cm entfernte Zinkplatte und bewirkten in 30 Secunden eine Abnahme der Divergenz von 60 Proc., falls die Ladung negativ war. Bei positiver Electrisirung konnte während 60 Secunden keine Abnahme wahrgenommen werden. Auch bei einem Abstand von 40 cm

zwischen Platte und Flamme zeigte sich die Erscheinung noch deutlich; in 70 Secunden ergab sich eine Abnahme der Divergenz von 15 Proc., während nach dem Einschieben einer Glimmerplatte in den Gang der Lichtstrahlen in der gleichen Zeit keine Aenderung in der Einstellung der Goldblättchen zu bemerken war. Bei diesen Versuchen mit grösserem Abstand musste übrigens die Marienglasplatte aus der Oeffnung des grossen Schirmes entfernt werden, damit die Wirkung nicht zu gering wurde.

Bei Anwendung einer Stearinkerze erhielt man auch bei einem Abstand von nur 6 cm keine Wirkung, sobald durch Dazwischenstellen eines Schirmes mit Marienglasfenster eine Berührung der Platte mit den Verbrennungsproducten der Flamme ausgeschlossen war. Nach Entfernung des Schirmes nahm die Ladung unabhängig von ihrem Vorzeichen stets ab. Diese Abnahme ist also auf andere Ursachen zurückzuführen, wie die hier behandelte Erscheinung, und wohl als Spitzenwirkung zu betrachten.

Aus den im Vorigen mitgetheilten Versuchen ergibt sich, dass die beobachtete Erscheinung hauptsächlich durch die ultravioletten Lichtstrahlen hervorgerufen wird. Da auch Magnesiumlicht wirksam ist, kann die Ursache der Erscheinung nicht in electrostatischen Kräften bestehen. Eine Verschlechterung der Isolation kann nicht zur Erklärung dienen, weil dann positiv und negativ geladene Körper in gleicher Weise beeinflusst werden müssten. Die Versuche über die Absorption der Wirkung durch zwischengeschaltete Platten verbieten die Ursache in materiellen Theilchen zu suchen, welche vom Lichtbogen weggeschleudert werden; auch würden diese durch den Schirm vor der Platte von dieser ferngehalten. Dass schliesslich nicht etwa eine durch die Strahlen hervorgerufene Temperaturerhöhung zur Erklärung herangezogen werden kann, geht daraus hervor, dass die rothen und ultrarothten Strahlen ganz unwirksam sind.

§ 3. Die Erscheinung wird durch eine Wirkung des ultravioletten Lichtes auf die Oberfläche der geladenen Körper bedingt.

Die Wirkung der Lichtstrahlen dürfte in einer Veränderung der geladenen Körper oder in einer Veränderung des dieselben umgebenden Mediums oder in beiden zugleich bestehen. Dass ein Einfluss auf das Medium die alleinige Ursache sei, war deshalb unwahrscheinlich, weil die Wirkung bei verschiedenem Vorzeichen der Ladung in verschiedener Weise erfolgt. Zum Nachweis, dass die Erscheinung nicht dadurch erklärt werden kann, diente folgender Versuch. Zwei Metallplatten von gleicher Grösse waren sich in 1 m Entfernung vom Lichtbogen so gegenüber gestellt, dass ihre ebenen Oberflächen von den Lichtstrahlen tangirt wurden. Die Mittelpunkte der Platten hatten einen Abstand von etwa 3 cm, jede derselben stand durch einen Draht mit einem Goldblattelektroskop in leitender Verbindung. Erhielt nun die eine Platte eine negative Ladung, während die andere zunächst zur Erde abgeleitet, dann isolirt wurde, so zeigten die Elektroskope bei ausgelöschtem Bogen in 60 Secunden keine Aenderung ihrer Einstellung. Sie behielten indess auch dann ihre anfängliche Einstellung, als der Raum zwischen den Platten bis vollständig an die Flächen heran parallel mit diesen vom Lichte bestrichen wurde. Eine kleine Drehung der negativen Platte, sodass die Strahlen nicht mehr parallel mit ihr verliefen, sondern geneigt auftrafen, führte dann einen schnellen Verlust ihrer Ladung herbei. Es folgt daraus, dass das Licht, um unsere Erscheinung zu veranlassen, eine Wirkung auf die Oberfläche der Platte ausüben muss. Ob ausserdem noch eine Modification des Mediums eintritt, lässt sich durch diese Versuche nicht entscheiden.

Da sich die Erscheinung an einen Einfluss auf die Oberfläche knüpft, ist zu untersuchen, ob die Wirkung von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Zu diesem Zwecke wurde die eine Seite der Zinkplatte mit feinstem Schmirgelpapier blank geputzt, die andere in dem Zustande belassen, welchen sie durch längeres Liegen an der Luft erhalten hatte. Man beobachtete dann bei einem Abstand von 70 cm zwischen Bogen und Platte, wenn die alte Oberfläche der letzteren

dem Licht zugewendet war, in 60 Secunden eine Divergenzabnahme der negativ geladenen Goldblättchen von 18 Proc. Wendete sich dagegen die blanke Oberfläche nach dem Licht, so nahm die Divergenz bereits in 5 Secunden um 70 Proc. ab, in 10 Secunden waren die Blättchen vollständig zusammengefallen. Da die Abnahme, so lange sie klein bleibt, etwa der Zeit proportional erfolgt, man also mit der alten Oberfläche in 5 Secunden etwa 1,5 Proc. Abnahme erhalten hätte, so ist die Wirkung auf die blanke Oberfläche etwa 40–50 mal so stark wie die auf die alte. Weitere Beobachtungen ergaben, dass der Einfluss auf Platten von verschiedenem Material verschieden ist. So war z. B. die Wirkung auf Eisen schwächer wie die auf Zink, und diese wiederum schwächer wie die auf Aluminium. Die Angabe von Zahlen soll erst später erfolgen, wenn die Versuche vervollständigt sein werden. Man wird es wegen der chemischen Wirksamkeit der ultravioletten Strahlen für wahrscheinlich halten, dass bei unserem und den verwandten Phänomenen ein chemischer Process an der Oberfläche verläuft; würde sich herausstellen, dass dieser Process bei den Versuchen in Luft die nämlichen Veränderungen hervorruft, wie sie beim Liegen an der Luft eintreten, so wäre die geringe Stärke unserer Erscheinung bei den verwendeten alten Oberflächen erklärt.

Im § 1 wurde mitgetheilt, dass auch bei positiv geladenen Platten eine wenn auch geringe Abnahme der Ladung eintritt. Bei älteren Oberflächen war dieselbe zuweilen etwas stärker wie bei frisch geputzten und scheint eine andere Ursache zu haben, wie die hier hauptsächlich beschriebene Erscheinung.

#### § 4. Electricitätsübergang.

Es war anzunehmen, dass die negative Electricität, welche bei der Belichtung die Platte verlässt, auf die umgebenden Körper übergehe, und dass die Schnelligkeit dieses Ueberganges abhängig sei von den in der Umgebung der Platte wirkenden electricischen Kräften. Um die Richtigkeit dieser Anschauung nachzuweisen, gelangten folgende Versuche zur

Ausführung. Eine Gold- und eine Kupferplatte standen sich in 1 m Entfernung vom Lichtbogen so geneigt einander gegenüber, dass sie von den Lichtstrahlen unter einem Einfallswinkel von etwa  $78^\circ$  getroffen werden konnten. Auf die electricisirte Goldplatte, welche eine alte Oberfläche hatte, übte das Licht, wenn sie allein demselben gegenüber stand, keinen Einfluss aus, während die Wirkung auf die Kupferplatte ziemlich kräftig war. Jede der beiden Platten stand mit einem vor directen Lichtstrahlen geschützten Goldblattelektroskop in Verbindung, der Abstand ihrer Mittelpunkte betrug etwa 3 cm.

Zunächst wurde nun die Kupferplatte negativ geladen und während dessen die Goldplatte zur Erde abgeleitet. Das erste, mit der Kupferplatte verbundene Electroskop zeigte dann eine Divergenz  $D$ , die Blättchen des anderen lagen aneinander. Diese Einstellungen erhielten sich, wenn die Platten nicht beleuchtet wurden, sehr gut: es war z. B. in 2 Minuten eine Aenderung nicht wahrnehmbar. Verband man die Platten durch einen dünnen, isolirten Draht, so nahm die Divergenz des ersten Electroskopes um  $D'$  ab, das zweite erhielt eine Divergenz  $d$ . Ganz dasselbe trat zunächst ein, wenn die Platten wieder, wie angegeben, geladen, sodann aber nicht verbunden, sondern den Strahlen des Lichtbogens ausgesetzt wurden. Dauerte die Belichtung, nachdem die Divergenz des zweiten Electroskopes mit negativer Electricität auf  $d$  gestiegen war, noch weiter an, so nahm diese Divergenz langsam wieder ab, ebenso gingen beim ersten Electroskop die Blättchen langsam weiter zusammen. Zuerst tritt also eine nahe, ebenso grosse Electricitätsmenge, wie sie vom negativen System weggeht, auf dem anderen System auf. Diese Ladungsänderungen gehen ziemlich rasch vor sich. Sind dann beide Systeme auf gleiches Potential gelangt, so findet nur noch eine langsame Abnahme der Ladung statt. Ein Versuch, bei welchem beide Platten von vornherein auf gleiches Potential geladen wurden, ergab dementsprechend, dass die Abnahmen der Ladungen in diesem Fall geringer sind, als wenn die Platten einzeln den Lichtstrahlen ausgesetzt werden.

Die vorigen Versuche fanden ihre Erklärung in der Annahme, dass bei der Belichtung mit ultravioletten Lichtstrahlen Electricität von den negativ geladenen Körpern fortgeht und den im Felde wirkenden electrostatischen Kräften folgt. Diese Annahme erklärte auch eine Reihe von Abänderungen des Versuchs. So wurde z. B. die Goldplatte negativ geladen und die Kupferplatte während der Ladung zur Erde abgeleitet. Da die Goldplatte, wie erwähnt, vom Lichte gar nicht beeinflusst wurde, die Kupferplatte aber durch Influenz positiv electricisch war, so durfte bei der Belichtung wegen der geringen Wirkung auf positive Ladung nur eine sehr kleine Abnahme der Ladung der Kupferplatte eintreten. Der Versuch bestätigte dies. Wurde dagegen der Goldplatte eine positive Ladung mitgetheilt, so musste die auf der Kupferplatte influenzirte negative Electricität bei der Belichtung verhältnissmässig schnell, wenn auch langsamer wie bei directer negativer Ladung der Cu-Platte, zur Goldplatte übergeführt werden. Die Beobachtung gab auch in diesem und anderen ähnlichen Fällen ein der Voraussetzung entsprechendes Resultat.

Man ist demnach berechtigt anzunehmen, dass bei der Belichtung negativ electriccher, blanker Metallplatten, deren Oberflächen eine solche Aenderung erleiden, dass negativ electriche Theilchen von ihnen weggehen und den electrostatischen Kräften des Feldes folgen können. Ob dieser Uebergang in anderer Weise erfolgt, wie der gewöhnliche Electricitätsverlust, mag einstweilen dahingestellt bleiben.

## § 5.

Da unsere Erscheinung durch einen Vorgang an der Oberfläche der Platten bedingt wird, und die Wirkung auf positive und negative Electricität verschieden ist, scheint mir bis jetzt von den näher liegenden Annahmen zur Erklärung derselben die am wahrscheinlichsten, dass vielleicht an der Oberfläche auf irgend welche Art eine Scheidung der Electricitäten eintrete. In dieser Richtung unternommene Versuche haben zwar ein die Annahme bestätigendes Resultat geliefert, ihre Anzahl ist aber noch zu gering, und die Ver-

suchsbedingungen sind noch nicht genügend gewechselt worden, um einen endgültigen Schluss zu gestatten. Ich ver spare mir daher ihre Veröffentlichung auf eine spätere Gelegenheit.

Phys. Inst. d. Univ. Leipzig, 20. Dec. 1887.

# VI. Zur absoluten Messung homogener magnetischer Felder; von Fr. Stenger.

(Hierzu Taf. III Fig. 13.)

Zur absoluten Messung homogener magnetischer Felder hat man bisher drei verschiedene Methoden angewandt.

a) Optische Methode. Benutzung der Verdet'schen Constante.

b) Messung durch Inductionsstösse.

c) Anwendung des Lippmann'schen Quecksilbergalvanometers.

Die erste Methode basirt auf der Kenntniss der Verdet'schen Constanten<sup>1)</sup>; von Fall zu Fall setzt sie ausserdem die Bestimmung der Dicke der drehenden Schicht, sowie der Drehung selbst voraus. Als selbstverständlich wird angenommen, dass das Licht in der Richtung der Kraftlinien die drehende Substanz durchsetzt. Im Princip ist sie an Einfachheit allen anderen Methoden überlegen und genießt ausserdem den Vorzug, vom Erdmagnetismus unabhängig zu sein. In praxi dagegen ist ihre Anwendung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, wenn man — besonders für schwächere Felder — damit Feldstärken mit einer Genauigkeit von mindestens 1 Proc. bestimmen will.

Die Methode b) ist in zwei verschiedenen Formen angewandt worden. Entweder vergleicht man das zu bestimm-

1) Arons, Wied. Ann. 24. p. 161. 1885. Köpsel, Wied. Ann. 26. p. 456. 1885. Rayleigh, Proc. Lond. Roy. Soc. 37. p. 146. 1884. Gordon, Phil. Trans. 1. p. 1. 1877. H. Becquerel, Compt. rend. 100. p. 1374. 1885.



mende Feld direct mit dem der Horizontalintensität, indem man einen Erdinductor und eine kleine Inductionsspirale mit einem ballistischen Galvanometer zu einer Stromleitung schliesst und die Inductionsstösse misst, welche einerseits die Horizontalintensität im Erdinductor, andererseits das unbekannte Feld in der Inductionsrolle erzeugt; so Quincke<sup>1)</sup>, v. Ettingshausen und Nernst.<sup>2)</sup> Zu bestimmen ist hier die Horizontalintensität am Orte des Erdinductors, die Windungsfläche für Erdinductor und Inductionsrolle, sowie die Ausschläge durch die Induction.

In der zweiten Form verzichtet man auf die Benutzung eines Erdinductors und ermittelt statt dessen für das benutzte Galvanometer Schwingungsdauer, Dämpfungsverhältniss und Reductionsfactor, sowie ausserdem den Widerstand der Strombahn.

In beiden Fällen muss man, um die Methode einigermaßen empfindlich zu machen, das Galvanometer astasiren. Die damit verbundenen Schwankungen der Ruhelage der Nadel, die Fehler, die durch zu langsame Handhabung der Inductionsrollen entstehen, sowie die Unsicherheit in der Ablesung des ersten Ausschlags beeinträchtigen die Bequemlichkeit und Genauigkeit der Methode.

Die Methode c)<sup>3)</sup> endlich bietet manche Annehmlichkeit. Die Einstellung des Quecksilberg galvanometers ist kräftig gedämpft; der eigentlich zur Messung dienende Theil ist klein und erlaubt daher die Untersuchung von Feldern, die nur innerhalb enger Grenzen als homogen zu betrachten sind. Andererseits ist die Methode für schwache Felder unempfindlich; ferner verlangt sie die Messung der Dicke einer Quecksilberlamelle auf einige Tausendstel Millimeter, eine nur schwer erreichbare Genauigkeit.

Nach diesen Erwägungen dürfte daher eine Methode, absolute Feldstärken genau und bequem zu ermitteln, nicht ohne Interesse sein. Auf Neuheit kann das Princip der

1) Quincke, Wied. Ann. 24. p. 347. 1885.

2) v. Ettingshausen u. Nernst, Exner's Rep. 23. p. 93. 1887.

3) Lippmann, Journ. de phys. (2) 3. p. 384. 1884. Leduc, Journ. de phys. (2) 6. p. 184. 1887.

Methode keinen Anspruch machen; es ist einfach die Umkehrung des Bifilargalvanometers.<sup>1)</sup> Eine kleine Spule hängt bifilar an zwei Drähten, die zugleich die Zuleitungen eines Stromes bilden. Die Windungsebenen sind vertical und den horizontalen Kraftlinien des Magnetfeldes parallel. Ein Strom von bekannter Stärke  $i$  durchfließt die Rolle und bringt dadurch eine Ablenkung um den Winkel  $\alpha$  hervor. Bezeichnet man weiter mit  $f$  die Windungsfläche der Rolle, mit  $D$  die Directionskraft der bifilaren Aufhängung, so ergibt sich die Feldstärke aus der Gleichung:

$$F = \frac{D \operatorname{tg} \alpha}{f i}.$$

Auffälligerweise ist dieses Princip bisher zur absoluten Messung von Magnetfeldern nicht benutzt worden; eine gelegentliche Anwendung zur Vergleichung eines schwachen Feldes mit dem des Erdmagnetismus finde ich in einer kleinen Arbeit von Luggin<sup>2)</sup>: Eine einfache Methode zur Vergleichung magnetischer Felder. Die specielle Ausführung der neuen Methode geschah in der folgenden Weise.

Es handelte sich im vorliegenden Falle um die Ausmessung des Feldes eines Ruhmkorff'schen Electromagnets. Der Durchmesser der grossen Polplatten war 17 cm. der Abstand derselben je nachdem 4—8 cm. Die Feldstärke in 1 cm Entfernung vom Rande der Platten beträgt etwa 1 Proc. von der in der Mitte des Feldes.

Zunächst werde der kleine Apparat (s. Fig. 13) in seinen Theilen beschrieben; der Zweck jedes einzelnen wird sich aus dem Folgenden ergeben.

Auf ein dünnwandiges Glasrohr  $a$  von etwa 2,5 cm Länge und 2 cm Durchmesser wurden zwei Ringe  $b_1 b_2$  aus Kupfer an den Enden aufgekittet. Das als eisenfrei erwiesene Kupfer stammt aus der Norddeutschen Affinerie in Hamburg, und ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Dr. E. Wohlwill, durch dessen liebenswürdige Vermittelung ich die Kupferplatten erhielt, meinen besten Dank aussprechen.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 752. 1882.

2) Luggin, Wien. Ber. 95. p. 646. 1887.

In das dünne Glasrohr  $d$  von ca. 20 cm Länge und 3 mm äusserem Durchmesser waren unten voneinander isolirt zwei Kupferstücke  $c_1 c_2$  mit Schellack befestigt, die durch Schrauben auf die Ringe  $b_1 b_2$  gepresst wurden; die Form von  $c_1 c_2$  geht wohl zur Genüge aus der Abbildung hervor. Das andere Ende von  $d$  war in ein Ebonitstäbchen  $e$  eingesetzt und auf dieses abermals voneinander isolirt die Kupferstücke  $f_1 f_2$  aufgeschraubt. An diese Kupferstücke waren die dünnen Aufhängedrähte  $g_1 g_2$  aus Silber (Durchmesser 0,07 mm) gelöthet.  $c_1 f_1$  einerseits,  $c_2 f_2$  andererseits sind durch dünne umeinander geschlungene besponnene Kupferdrähte innerhalb des Glasrohres  $d$  metallisch verbunden.

Endlich ist zwischen den Ringen  $b_1 b_2$  auf das Glasrohr  $a$  eine Lage dünnen Kupferdrahts aufgewickelt und die Enden mit den Ringen leitend verknüpft. Durch Schellackfirniss sind die einzelnen Windungen des besponnenen Drahtes bei dem benutzten schwachen Strome sicher isolirt.

Um Spiegelablesung zu benutzen, ist ein kleiner platinirter Spiegel  $h$  am unteren Ende des Ganzen angebracht. Das System war in der üblichen Weise durch geeignete Umhüllung gegen Luftströmungen geschützt.

Der Reihe nach mögen nunmehr nähere Angaben über die einzelnen zu messenden Grössen und den Einfluss etwaiger Fehlerquellen folgen.

a) Bestimmung von  $D$ . — Die Directionskraft  $D$  wurde<sup>1)</sup> aus dem Gewicht des Biflars, dem oberen, resp. unteren Horizontalabstand, sowie dem mittleren Verticalabstand der Fadenenden bestimmt, selbstverständlich unter Berücksichtigung etwaiger Correctionen für die Steifheit der Fäden und die Torsionselasticität. Die Distanzmessungen geschahen mit Kathetometer, resp. Comparator. Für ein derartiges Bifilar waren die bezüglichen Daten:

Obere Fadendistanz . . . . .	3,056 cm
Untere       "       . . . . .	2,892 "
Verticalabstand im Mittel . . . .	53,025 "

Masse des Biflars plus einem Aufhängedraht:

22,504 g.

1) Siehe F. Kohlrausch, Leitfaden. 5. Aufl. p. 167.

Für  $D$  ergibt sich der Werth:

$$922,09 \text{ cm}^2 \text{ g/sec}^2.$$

b) Bestimmung von  $\alpha$ . — Vor allem wurde untersucht, ob das Bifilar eine Ablenkung erleidet, wenn man das Feld erregt, ohne dass ein Strom im Bifilarkreis circulirt. Bei dem benutzten Apparate war infolge der Reinheit des Kupfers ein Einfluss der Magnetisirung nicht vorhanden. Wahrscheinlich steht indessen auch der Benutzung weniger guter Kupfersorten nichts entgegen in Anbetracht der grossen Directions-kraft der Aufhängung. Ein kleiner davon herrührender Fehler würde ausserdem durch Commutirung des Stromes im Bifilarkreis eliminirt.

Infolge der Construction des Apparates befanden sich die Aufhängedrähte weit ausserhalb des wirksamen Feldes, es war daher von vornherein zu erwarten, dass der Einfluss des Feldes auf die Zuleitungen klein sein werde. Zur Controle wurde die Verbindung der Spule mit  $b_1$  unterbrochen und der Strom direct von  $c_1$  nach  $c_2$  durch ein darüber gelegtes Stück Kupferblech geführt.

Es zeigte sich dann, dass die electrodynamische Wirkung des Feldes auf die gesammte Aufhängung weniger als 1 Proc. der Wirkung auf die Spule beträgt. Dabei ist der grössere Theil des Fehlers darauf zurückzuführen, dass die Drähte innerhalb des Glasrohres  $d$  nicht nahe genug aneinander lagen. Die nöthige Correction lässt sich leicht anbringen und würde bei einer vollkommeneren Construction — den benutzten Apparat habe ich selbst verfertigt — sich völlig beseitigen lassen.

Die Windungen der Spule waren vertical orientirt und ausserdem parallel den Kraftlinien. Diese Justirungen waren dadurch ermöglicht, dass die oberen Enden der dünnen Aufhängedrähte an Messingstäbe gelöthet waren, die gehoben und gesenkt werden konnten und auch seitliche Verschiebungen in Schlitzten zulassen.

Die Beobachtungen des Winkels  $\alpha$  können sehr rasch und sicher erfolgen, weil durch die bei der Drehung des Apparates in den Kupferringen  $b_1, b_2$  durch das Feld inducirten Ströme eine fast aperiodische Dämpfung erreicht ist.

c) Bestimmung von  $f$ . Da nur eine Lage von Windungen benutzt ist, empfiehlt sich die geometrische Ausmessung der Windungsfläche. Nach der Methode von Himstedt<sup>1)</sup> wurden die Umfänge des leeren und des bewickelten Glaszylinders gemessen, ausserdem die Zahl der Windungen. Auf die vollkommene Isolation der durch Schellackfirniss voneinander getrennten Windungen konnte man sich sicher verlassen, da der angewandte Strom nur ca. 0,01 Amp. betrug. Für obiges Bifilar war  $f = 115,64$  qcm.

d) Bestimmung von  $i$ . Die Messung der Stromstärke geschah an einer Wiedemann'schen gut gedämpften Spiegelbussole, die in genügender Entfernung vom Electromagnet aufgestellt war, und deren Reductionsfactor täglich im directen Stromkreise mit dem Silbervoltmeter ermittelt wurde. Als Stromquelle diente ein Accumulator, der bei etwa 200 Ohm äusserem Widerstande auch auf längere Zeit einen völlig constanten Strom lieferte.

#### Vorzüge der neuen Methode.

Der Apparat selbst ist vorzüglich gedämpft, und auch zur Strommessung dient ein gut gedämpftes, nicht astasirtes Galvanometer. Die einzelnen Messungen können daher rasch aufeinander folgen. Zweitens werden nur stationäre Ablesungen gemacht; man kann daher die Zehntel eines Scalentheils noch schätzen und eine Ablesung für jede Stromrichtung genügt. Drittens ist der angewandte Strom sehr schwach (im Durchschnitt wurde 0,01 Amp. gebraucht) und lässt sich daher viel leichter constant erhalten, als bei Leduc, wo ein Strom von 5 Amp. benutzt ist. Viertens endlich ist die Methode ausserordenlich viel empfindlicher als alle übrigen. Um nur ein Beispiel anzuführen: — auf eine ausgedehnte Anwendung der Methode werde ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen — in einem Felde von 320 C.-G.-S. betrug der Doppelausschlag des Bifilars 250 Scalentheile bei Anwendung eines Stromes von etwa 0,01 Ampère. Durch Anwendung verschieden starker Ströme lässt sich damit

1) Himstedt, Wied. Ann. 26. p. 555. 1885.

die Messung von Feldern innerhalb weiter Grenzen ermöglichen.

Jedenfalls kann man bei Bedarf mit der neuen Methode Feldstärken bis auf 0,1 Proc. genau sicher und bequem messen.

Phys. Institut der Univ. Strassburg i. E., im Nov. 1887.

### VII. Bemerkung über die Erklärung des Diamagnetismus; von Ferdinand Braun.

(Aus den Göttinger Nachr. vom 7. Sept. 1887; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Zur Erklärung des Diamagnetismus sind im wesentlichen drei Wege eingeschlagen worden. Faraday, seine erste Auffassung verlassend, welche W. Weber, Plücker etc. annahmen, definirte diamagnetische Stoffe dadurch, dass sie im Magnetfeld von Stellen grösserer nach Stellen kleinerer Intensität getrieben werden, ohne über die Polarität derselben eine bestimmte Aussage zu machen<sup>1)</sup>; W. Weber<sup>2)</sup>, Plücker u. a. erklärten dagegen diese Thatsache dadurch, dass in Diamagneticis ein Nordpol einen Nordpol erzeuge; E. Becquerel<sup>3)</sup> endlich nahm auf Grund der Plücker'schen Versuche an, dass alle Körper, mit Einschluss des luftleeren Raumes, paramagnetisch seien; die diamagnetischen aber schwächer als das Vacuum. Die äusserste Grenze seiner Magnetisirungszahl wäre durch diejenige des bekannten stärksten Diamagneticums gegeben. Eine Magnetisirbarkeit des Vacuums ist in die Gleichungen für die Fortpflanzung electrischer Störungen durch Maxwell, v. Helmholtz u. a. der Allgemeinheit halber eingeführt worden.

Dass diamagnetische Körper unter dem Einfluss magnetisirender Kräfte sich in jeder Beziehung (ponderomotorische

1) Faraday, Pogg. Ann. 82. p. 240. 1851. Exp. Res. § 2693.

2) W. Weber, Electrodynam. Maassbest., insbes. Diamagnetismus. p. 532. § 11.

3) E. Becquerel, Ann. de chim. et de phys. (3) 28. p. 343. 1850.

Wirkungen zwischen Magneten und Diamagneten, Induction) so verhalten, als ob sie gerade die entgegengesetzte Magnetisirung besässen, welche ein paramagnetischer Stoff unter den gleichen Umständen zeigen würde, ist durch W. Weber, Tyndall u. a. in einer grossen Anzahl von Versuchen nachgewiesen worden. Am häufigsten wird der von W. Weber<sup>1)</sup> beschriebene einfache Versuch angeführt. Einer an einem Coconfaden aufgehängten kleinen Magnetnadel wird ein starker Hufeisenmagnet genähert, die Axe senkrecht zum magnetischen Meridian, in der ersten Hauptlage. Die Nadel nimmt dadurch eine andere Einstellung an. Nähert man von der anderen Seite der Nadel den Pol eines Stabmagnets, so kann man die Nadel in den magnetischen Meridian zurückführen und auch ihre Schwingungsdauer (Empfindlichkeit) beinahe wieder auf den ursprünglichen Werth bringen. Legt man jetzt zwischen die Pole des Hufeisenmagnets ein grosses Stück Wismuth, so nimmt die Nadel eine Ablenkung an, als ob die Pole des Hufeisenmagnets stärker geworden seien. Ersetzt man das Wismuth durch Eisen, so werden die Wirkungen die entgegengesetzten. W. Weber will damit eine Bestätigung seiner Auffassung, welche mit der ersten von Faraday angenommenen übereinstimmte, geben. Nachdem Faraday dieselbe verlassen hatte, waren diese und ähnliche Versuche für W. Weber der Beweis zu Gunsten seiner Annahme.

Die Versuche sind auch so aufgefasst worden, als ob sie die faktische Existenz einer solchen, der Magnetisirung in paramagnetischen Stoffen entgegengesetzten Vertheilung nachwiesen. Wenigstens sagt G. Wiedemann auch noch in der letzten Auflage seines werthvollen Werkes<sup>2)</sup> bezüglich der Hypothese Becquerel's: „Diese Erklärung ist durch den Nachweis der diamagnetischen Polarität widerlegt.“ Inwie weit die Autoren der besten unserer grösseren allgemeinen Lehrbücher sich dieser Ansicht anschliessen, geht nicht klar aus dem Inhalt derselben hervor. Jedenfalls kann beim un-

1) W. Weber, Pogg. Ann. 73. p. 245. 1848.

2) G. Wiedemann, Electricität. 3. p. 823.



befangenen Leser leicht der Glaube entstehen, dass die tatsächliche Existenz entgegengesetzter Magnetisirung experimentell nachgewiesen sei, da von der Möglichkeit einer anderen Auslegung nicht die Rede ist.

Dieser Umstand rechtfertigt es vielleicht, wenn ich mit zwei Worten darauf hinweise, dass eine derartige Entscheidung nicht vorliegt.

Sofern es sich um die Bewegung der Körper im Magnetfelde handelt, ist dies von vornherein klar und unbeanstandet. — Es kann ein Zweifel nur noch bestehen hinsichtlich der ponderomotorischen oder inducirenden Wirkung der diamagnetisch erregten Stoffe. Die Versuche würden entscheidend sein, wenn man von einem erwiesenen unmagnetisirbaren Medium ausgehen könnte. Sobald man aber überhaupt zugibt, dass der leere Raum magnetisirbar sein könne, so verdrängen wir bei allen unseren Versuchen nur einen magnetisirbaren Körper durch einen gleich grossen von anderer Magnetisirungszahl. Ein Analogon zum angeführten Weber'schen Versuche wäre also der folgende: Man setzt zwischen die Pole des Hufeisenmagnets ein Gefäss voll Eisenchloridlösung und verdrängt einen Theil dieser Flüssigkeit durch einen schwächer magnetisirbaren Körper. Es versteht sich von selbst, dass der Effect ebenso ist, als wenn man in Luft ein Stück Wismuth zwischen die Pole bringt. — Ich möchte übrigens bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass dieser gewöhnlich als Fundamentalversuch angeführte so beschrieben wird, als ob er sehr einfach anzustellen sei. Dem ist nicht so. Faraday<sup>1)</sup> sagt darüber: „Ich habe diesen Versuch aufs Aengstlichste und Sorgfältigste wiederholt, aber niemals die geringste Spur einer Wirkung mit dem Wismuth erhalten.“ v. Ettingshausen<sup>2)</sup> hat an einer über 4000 mm entfernten Scala mit Spiegelablesung nur 0,95 bis 1,4 Scalentheile constante Ablenkung erhalten, und ich selber habe mich überzeugt, dass man sehr sichere und voneinander unabhängige Aufstellungen braucht (z. B. darf die Unterlage

1) Faraday, Pogg. Ann. 82. p. 239. 1851. Exp. Res. § 2690.

2) v. Ettingshausen, Wied. Ann. 17. p. 303. 1882.

für den ziemlich schweren Wismuthbarren nicht gleichzeitig diejenige des Magnets sein, falls sie nicht sehr fest ist), wenn der Ursprung der beobachteten Wirkungen unzweifelhaft sein soll.

Die Versuche mit dem Diamagnetometer lassen ganz entsprechend den eben erwähnten eine doppelte Deutung zu. Bewegt man in der sonst leeren Röhre des Apparates einen Wismuthstab um seine eigene Länge nach unten, so ist das gerade so, als ob man die Röhre mit einer magnetischen Substanz, z. B. mit Eisenchloridlösung, füllte und statt des Wismuthstabes einen Glasstab bewegte, der schwächer paramagnetisch ist als die Eisenlösung. Bewegung eines Diamagneticums nach unten ist gerade so als Bewegung eines ebenso grossen ferromagnetischen Körpers nach oben. Ein directer experimenteller Nachweis dieser Analogie wird nur deshalb auf Schwierigkeiten stossen, weil die Magnetnadel des Diamagnetometers nicht mehr, wie bei seiner gewöhnlichen Benutzungsart, nach allen Seiten von Materie wesentlich gleicher Magnetisirungszahl (Luft, Kupferdraht, Messing, Glas) umgeben ist. Es wird vielmehr durch die Eisenchloridlösung eine Störung eintreten. Uebrigens ist für die Wirkung alles so vollständig gegeben, dass der Versuch nichts lehren kann, was nicht bequemer auf dem Wege einer verhältnissmässig einfachen Rechnung mit ausreichender Genauigkeit zu ermitteln wäre.

Dass auch die Inductionswirkungen diamagnetischer Körper in der doppelten Weise gleich gut erklärt werden können, ist einleuchtend.

Bis vor kurzer Zeit war meines Wissens kein Versuch bekannt, welcher eine Entscheidung darüber gäbe, ob diamagnetische und paramagnetische Körper sich durch den entgegengesetzten Sinn der Magnetisirung unterscheiden oder dadurch, dass die Magnetisirungszahl der ersteren kleiner, die der letzteren grösser als diejenige des Vacuums ist. Man konnte sich also höchstens durch Wahrscheinlichkeitsgründe leiten lassen. Dass der Magnetismus mit steigender Temperatur abnimmt, der Diamagnetismus im allgemeinen aber gleichfalls, dürfte eher für die erstere Annahme sprechen.

Auch sollte man nach Analogie der Becquerel'schen Hypothese erwarten, dass wir auch Körper kennen, welche durch Influenz seitens electricisirter abgestossen würden. Die Beobachtungen von O. Tumlriz<sup>1)</sup> dagegen würden, wenn die vom Verfasser gegebene Erklärung wirklich die einzig mögliche ist, ein directer Beweis für die Becquerel'sche Auffassung sein.

**VIII. Ueber eine dynamische Methode  
zur Bestimmung der Dampfspannungen;  
von G. Tammann.**

(Hierzu Taf. IV Fig. 1–2.)

Bekanntlich ist die directe Bestimmung der Dampfspannungen an Salzlösungen bei niederen Temperaturen sehr schwierig. Dieser Schwierigkeit suchte ich durch Anwendung einer dynamischen Methode zu begegnen. Versuche in dieser Richtung in Bezug auf reines Wasser liegen von V. Regnault<sup>2)</sup> vor.

Indem Regnault ein bekanntes Luftvolumen bei einer bekannten Temperatur mit Wasserdampf sättigte und dann jenes Luftvolumen mit Schwefelsäure trocknete, verglich er die von der Schwefelsäure absorbirten Gewichtsmengen Wasser mit jenen, die die Rechnung aus den Versuchsdaten ergab.

Zur Berechnung dient dabei die folgende Formel. Be-  
deuten:

$t$  die mittlere Temperatur des mit Wasserdampf gesättigten Luftvolumens,

$f$  die Dampfspannung des Wasserdampfes bei der Temperatur  $t$ ,

$t'$  die Temperatur des Aspirators am Schluss des Versuches,

1) O. Tumlriz, Wied. Ann. 27. p. 133. 1886.

2) V. Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) 15. p. 158. 1845.

$f$  die Dampfspannung des Wasserdampfes bei der Temperatur  $t'$ ,

$H$  den auf  $0^\circ$  reducirten, zum Schlusse des Versuches herrschenden Barometerstand,

$\alpha$  den Ausdehnungscoefficienten der Luft,

$k$  den Ausdehnungscoefficienten der Substanz des Aspirators,

$V_0$  das Volumen des Aspirators bei  $0^\circ$  C.,

$\omega$  das absolute Gewicht eines Liters Luft bei  $0^\circ$  C.,

$\delta$  die theoretische Dichte des Wasserdampfes,

$$\omega \delta = 0,8042 \text{ g,}$$

so ist das Gewicht ( $H$ ) des unter jenen Umständen in der Luft enthaltenen Wasserdampfes:

$$(1) \quad H = V_0 (1 + k t') \frac{H - f'}{H - f'} \frac{\omega \delta}{1 + \alpha t'} \frac{f}{760}.$$

Sind alle Grössen in der Gl. (1) bis auf  $f$  bekannt, so erhält man für  $f$  folgenden Ausdruck:

$$(2) \quad f = \frac{H}{1 + \frac{V_0 (1 + k t') \omega \delta (H - f')}{H (1 + \alpha t') 760}}.$$

Die mittelst der Formel (1) von Regnault berechneten Wassermengen sind um ungefähr 1 Proc. ihres Werthes grösser, als die direct gewogenen.

Kommt dem gesättigten Wasserdampf seine theoretische Dichte zu, so bestätigen die Versuche nach der obigen dynamischen Methode das nach dem statischen gewonnene Resultat. In beiden Fällen fand Regnault, dass die Dampfspannungen ungefähr um 1 Proc. ihres Werthes kleiner sind, als die Spannungen der Dämpfe aus reinem Wasser.

Die Uebereinstimmung jener beiden Versuchsreihen ist aber nur scheinbar. Berechnet man aus den von Regnault gegebenen Versuchsdaten die Mengen des verdampften Wassers, so erhält man ganz andere Wassermengen, als Regnault sie erhielt.

In der folgenden Tabelle sind die Differenzen der neu berechneten Wassermengen und der von Regnault gewogenen Wasserquantitäten für die 68 Versuche Regnault's angegeben.

Der Rechenfehler Regnault's wurde vergebens gesucht. Vom Versuch 51 an liegt offenbar ein Druckfehler in der Angabe des Aspirators vor. Es ist von Nr. 51—68 das Volumen des Aspirators I in die Rechnung eingeführt.

Nr.	Differenz	Nr.	Differenz	Nr.	Differenz	Nr.	Differenz
1	-0,0011 g	18	-0,0005 g	35	+0,0023 g	52	-0,0043 g
2	+ 15	19	- 23	36	- 22	53	- 32
3	- 27	20	- 48	37	+ 14	54	- 08
4	- 17	21	- 20	38	- 10	55	- 06
5	+ 21	22	+ 73	39	- 20	56	- 24
6	+ 13	23	- 21	40	- 53	57	- 21
7	+ 17	24	- 21	41	+ 74	58	- 44
8	+ 16	25	- 33	42	+ 30	59	- 71
9	- 03	26	- 22	43	- 05	60	- 314
10	- 54	27	- 28	44	+ 53	61	- 67
11	- 22	28	- 02	45	+ 33	62	- 86
12	- 14	29	+ 12	46	+ 38	63	- 31
13	+ 03	30	- 26	47	+ 39	64	- 04
14	- 18	31	+ 32	48	+ 42	65	- 03
15	+ 15	32	- 03	49	+ 40	66	- 65
16	+ 29	33	+ 19	50	+ 23	67	- 81
17	+ 29	34	+ 13	51	+ 247	68	- 48

Aus obiger Tabelle ergibt sich, dass die mittlere Abweichung der 68 Differenzen vom Nullwerth  $-0,0008$  g beträgt. Der durchschnittliche Fehler einer Bestimmung beträgt  $\pm 0,0036$ , sodass ein Zweifel an der Realität der Abweichung gestattet ist.

Dieser Umstand bestimmte mich, jene Methode auf ihre weitere Anwendbarkeit zu prüfen. Denn durch welche Ursachen die Differenzen auch bedingt sein mögen, eine recht befriedigende Bestimmung der Dampfspannungen für Wasser und wässrige Lösungen scheint ermöglicht.

Bei der Ausführung der Versuche wurde in folgender Weise verfahren. Das Gefäß, welches die zu untersuchende Substanz enthielt, wurde mit einem Trockenapparat<sup>1)</sup> ver-

1) Durch das Rohr *A* und die Oeffnung *E* in der Kugel strich die feuchte Luft in die Trockenröhre (Fig. 1). Durch die Röhre *B* trat die fast vollständig getrocknete Luft in eine Röhre mit Phosphorsäureanhydrid. Der Raum *C* der Trockenröhre (Fig. 1) enthielt mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein, bei *D* befand sich Schwefelsäure. Die beschriebene Trockenröhre (Fig. 1) gestattete, 3 g Wasser mit dem geringen Verlust von 1 Proc. zu condensiren.

bunden. Mittelst eines Aspirators von constanter Ausflussgeschwindigkeit wurde trockene Luft durch das System geleitet. Das Volumen der Aspiratoren aus Glas war bei 20°C:

I 12,4866 l, II 8,6575 l.

Um die zu untersuchende Substanz während des Versuches bei einer bekannten Temperatur zu erhalten, wurde sowohl das Gefäss mit der zu untersuchenden Substanz, als auch die mit Schwefelsäure beschickte Trockenröhre in ein Wasserbad getaucht, dessen Temperaturschwankungen ein Thermoregulator angab.

Die Bildung von Schichten verschiedener Temperatur wurde durch einen Rührer, wie ihn Ostwald<sup>1)</sup> anwandte, verhindert. Der Luftzug einer über dem Flügelwerk des Rührers in einem grossen Schornstein brennenden Flamme erhielt den Rührer beständig in Bewegung.

Die Form des Thermoregulators versinnlicht Fig. 2. Der Schenkel *A* ist mit Aether und Quecksilber gefüllt. In den Schenkel *B* führt die am unteren Ende schräg abgeschnittene, in der Wand bei *D* durchbohrte Röhre *C* das Gas, welches durch die Röhre *E* zum Brenner geleitet wird. Der Schenkel *A* des Thermoregulators taucht in das Wasserbad. Steigt die Temperatur des Bades, so drücken die Aetherdämpfe das Quecksilber in den Schenkel *B*, dieses verschliesst die Zuleitungsröhre *C*. Kühlt sich nun das Bad ab, so fällt das Quecksilber, um bald nach kurzem Spiele eine Stellung, die die Zuleitungsröhre theilweise verschliesst, einzunehmen.

Enthält der zur Füllung des Manometers dienende Aether ein wenig Wasser, so bildet sich mit der Zeit Alkohol, wodurch die Dampfspannung des wasserhaltigen Aethers mit der Zeit verändert wird. Um dies zu verhüten, wurde in den Schenkel *A* ein wenig Chlorcalciumpulver gebracht.

Mit dem Luftdruck ändert sich auch die Temperatur im Bade, und zwar in stets zu controlirender Weise. Aus den während des Versuchs beobachteten Barometerständen und den Spannkraftsbestimmungen für gesättigten Aetherdampf kann, wenn für einen Barometerstand die Temperatur des

1) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 135. p. 9. 1883.

Bades bestimmt ist, für alle anderen Barometerstände die Temperatur des Bades abgeleitet werden. Jener Apparat dient als Thermometer mit grossem Gange. Hätte man es in der Gewalt, Aetherpräparate von gleicher Dampfspannung herzustellen, und wären die Dampfspannungen des reinen Aethers bekannt, so wäre der Apparat zu absoluter Temperaturbestimmung besonders geeignet, da seine Empfindlichkeit bei 35° C. die des gewöhnlichen Luftthermometers zehnmal übertrifft.

Zur Temperaturbestimmung des Bades wurden einige Bestimmungen für die Spannung des Wasserdampfes angestellt. In einen Ballon mit einem Zuleitungs- und Abzugsrohr wurde Wasser gebracht, sodass sich das Ende der Zuleitungsröhre 1 cm von der Oberfläche des Wassers befand. Um etwa sich bildende Nebelbläschen zu entfernen, enthielt das Abzugsrohr ein Asbestfilter. Ändert sich während eines Versuches der Barometerstand, so ist das Mittel aus den Beobachtungen bei Beginn und Schluss der Versuche genommen und in den Tabellen unter der Columnne  $H_m$  verzeichnet. Aus Regnault's Dampfspannungsbestimmungen für Aether und Wasser ergibt sich, dass, wenn bei 35° C. die Dampfspannung des Aethers um 1 mm steigt, sich die des Wassers um 0,086 mm ändert. Unter dieser Annahme wurden die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Dampfspannungen auf eine Temperatur (auf den Barometerstand 760 mm) reducirt.

Aspirator	$H$	$t'$	$H$	$H_m$	Dauer des Versuchs	$f$	$f$ reducirt auf 760 mm	Abweichung vom Mittel 40,52
I	0,5104	20,5	756,3	—	4 <sup>h</sup>	40,27	40,59	+0,07
II	0,3547	20,5	756,3	—	3	40,37	40,69	+0,17
I	0,5110	21,5	760,6	—	3	40,50	40,45	-0,07
I	0,5092	22,0	760,6	—	3	40,46	40,41	-0,11
II	0,3520	22,0	760,6	—	3	40,35	40,30	-0,22
II	0,3517	22,6	757,4	—	4	40,45	40,68	+0,16
II	0,3526	22,6	757,7	—	3,5	40,54	40,74	+0,22
II	0,3460	17,0	742,6	743,7	4	38,77	40,24	-0,28
II	0,3550	16,5	749,0	—	5	39,66	40,61	+0,09

Diese Tabelle lehrt, dass auch unter den erwähnten für die Sättigung der Luft mit Wasserdampf ungünstigen Um-



ständen die Sättigung erzielt wird. Denn die Dauer der Luftdurchleitung hat keinen Einfluss auf die Grösse der gefundenen Dampfspannungen.

Sucht man in der beschriebenen Weise die Dampfspannungen von Lösungen zu bestimmen, so fallen sie stets zu niedrig aus. Die oberen Schichten und die den Wänden des Ballons adhärenden Tröpfchen concentriren sich durch Verdampfung des Wassers. Führt man den Luftstrom über Schwefelsäurelösungen von bekanntem Gehalte und wog die verdampften Wassermengen, so waren dieselben um 3—10 Proc. kleiner, als die mit Hülfe der Regnault'schen<sup>1)</sup> Bestimmungen für Schwefelsäurelösungen berechnet.

Um die Konzentrationsstörungen zu vermeiden, müsste man die zu sättigende Luft durch die Lösung leiten. Da bei dieser Operation Druckschwankungen und das Anspritzen von Tropfen an die Gefässwandungen nicht zu vermeiden sind, so sind von vornherein keine genauen Resultate zu erwarten, infolge dessen unterliess ich weitere Versuche in dieser Richtung.

Dagegen erscheint die Methode für gesättigte Lösungen, deren Uebersättigung verhindert wird, anwendbar. Es wurden mehrere Streifen Filtrirpapier in eine gesättigte Lösung getaucht, nach der Benetzung ein wenig getrocknet und in ein U-förmiges Rohr, durch welches die trockene Luft strich, gebracht.

Gesättigte Lösung von phosphorsaurem Natron  
( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ).

Nr.	Aspi- rator	<i>II</i>	<i>t</i>	<i>H</i>	<i>H<sub>m</sub></i>	Dauer des Ver- suchs	<i>f'</i>	<i>f</i>	$\frac{f'}{f}$
1	II	0,3301	22,8	753,6		3 <sup>h</sup>	38,11	39,97	0,954
2	II	0,3415	21,5	763,8		3	39,13	40,84	0,958
3	II	0,3416	21,9	759,5	760,4	3	39,21	40,55	0,967

1) V. Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) 15. p. 180. 1845.

## Gesättigte Kochsalzlösung (NaCl).

Nr.	Aspi- rator	<i>H</i>	<i>t</i>	<i>H</i>	Dauer des Ver- suchs	<i>f'</i>	<i>f</i>	$\frac{f'}{f}$
1	I	0,3880	18,2	753,1	3 <sup>h</sup>	30,67	39,93	0,768
3	I	0,3883	18,5	749,9	3	30,73	39,65	0,775
4	I	0,3849	18,9	753,8	3	30,53	39,99	0,763
2	I	0,3872	18,4	749,9	4	30,68	39,65	0,773
5	I	0,3859	18,8	753,9	6	30,59	40,00	0,765
Mittel								0,769

Für eine gesättigte Kochsalzlösung<sup>1)</sup> berechnet sich die relative Spannkrafterniedrigung mal 1000 ( $\mu$ ) aus obigen Bestimmungen zu  $\mu = 6,37$ . Aus R. v. Hemholtz's<sup>2)</sup> Messungen ergibt sich für eine bei derselben Temperatur gesättigte Lösung  $\mu = 6,83$ . E. Warburg und T. Ihmori<sup>3)</sup> fanden bei 18,7° C.  $\mu = 7,24$ . Der wahre Werth von  $\mu$  für eine bei 35° gesättigte Lösung liegt wohl zwischen 6,70—6,80. Demnach wäre die neu bestimmte Dampfspannung um 5 Proc. zu gross ausgefallen. Der erste Versuch, der in obiger Tabelle nicht mitgetheilt ist, nämlich:

## Aspirator I.

*H* 0,3750 *t* 18,2 *H* 753,1 3,5<sup>h</sup> *f'* 29,69 *f* 39,95  $f'/f$  0,743.

ergibt für die Dampfspannung der gesättigten Lösung einen der Wahrheit näher liegenden Werth.

Beim zweiten Versuch (Nr. 1 in der Tabelle) stieg die Dampfspannung auf den angegebenen Werth, um dann annähernd constant zu bleiben. Die Ursache jener Erscheinung ist in folgendem Umstande zu suchen.

Beim Entfernen der Röhre aus dem Bade kühlten sich

1) Nach Poggiale und Möller enthält eine gesättigte Kochsalzlösung

bei 34,14° C. 36,44, 36,10 = 36,27 NaCl,

bei 18,7° C. 36,01, 35,75 = 35,88 NaCl.

auf 100 Theile Wasser. Poggiale, Ann. de chim. et de phys. (3) 8. p. 469. 1843; Möller, Pogg. Ann. 117. p. 386. 1862.

2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27. p. 536. 1886.

3) E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 504. 1886.

die Wände der Röhre ab, infolge dessen destillierte vom benetzten Papier Wasser an die Röhrenwände, dieses bildete mit den an den Wandungen haftenden Kochsalzkrystallen eine ungesättigte Lösung. In der That waren an den Stellen der Röhrenwand, an denen zuerst Kochsalzkrystalle beobachtet wurden, späterhin Flüssigkeitstropfen wahrzunehmen. Dieser Umstand erschwert die genauen Bestimmungen sehr bedeutend.

Ferner habe ich Hydrate untersucht. Ueber die Dampfspannungen der wasserhaltigen Salze liegen mehrere einander widersprechende Angaben vor. Daher erschien es von besonderem Interesse, die Dampfspannungen jener Stoffe nach obigem Verfahren zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurden U-förmige Röhren (Länge jedes Schenkels 15 cm; Durchmesser 1,5 cm) mit dem zu untersuchenden Salzhydrat gefüllt und unter einander verbunden. Die Füllung jeder Röhre betrug 50 g des grob gepulverten Hydrates. In den Tabellen ist die Anzahl der bei einem Versuche mit einander verbundenen Röhren verzeichnet.

Die Verwitterung der Krystalle ging hauptsächlich an der Eintrittsstelle der trockenen Luft vor sich. Auch nach mehreren Versuchen waren nur 2—3 cm Salz sichtbar verwittert, das übrige Salz bewahrte unverändert sein ursprüngliches Aussehen. In den Röhren mit Kupfervitriol, an dem eine geringe Verwitterung besonders deutlich durch Farbveränderung sichtbar wird, waren ausser der erwähnten Verwitterungszone einzelne, unregelmässig in den drei Röhren vertheilte Krystalle ein wenig verwittert.<sup>1)</sup>

Jedesmal ergab der erste, in den Tabellen nicht angegebene Versuch eine bedeutend grössere Wassermenge als der zweite in den Tabellen als Nr. 1 aufgeführte Versuch. Die Krystalle waren offenbar trotz ihres vollkommen trockenen Aussehens mit einer Lösungshaut bedeckt.

1) Diese Krystalle enthielten ebenso wie die gar nicht verwitterten nur eine Spur Eisenvitriol.

Phosphorsaures Natron  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .<sup>1)</sup>

Versuche mit einer Röhre.

Nr.	Aspi- rator	<i>H</i>	<i>t</i>	<i>H</i>	<i>H<sub>m</sub></i>	Dauer des Vers.	<i>f</i>	<i>f</i>	$\frac{f'}{f}$	$\frac{f'}{f}$ nach Frowen
1	II	0,3078	22,6	750,2	—	1,5 <sup>b</sup>	35,62	39,67	0,898	—
3	II	0,3006	22,2	747,8	—	2	34,77	39,42	0,882	—
2	II	0,3082	22,4	749,3	—	3	35,63	39,60	0,900	—
4	II	0,3005	22,0	747,0	—	3	34,71	39,40	0,881	—
5	II	0,3008	22,4	752,8	753,0	5	34,82	39,92	0,872	—

Versuche mit zwei Röhren.

5	II	0,3258	21,0	765,4	—	2 <sup>b</sup>	37,34	40,98	0,911	—
1	II	0,3213	20,2	755,4	755,1	3	36,70	40,10	0,915	—
3	II	0,3272	21,0	764,7	—	3	37,48	40,92	0,916	—
2	II	0,3240	21,0	759,3	759,0	3,5	37,13	40,43	0,919	—
4	II	0,3275	21,8	764,7	—	4	37,66	40,92	0,920	—
6	II	0,3305	20,6	765,5	—	4	37,78	40,99	0,921	—
7	II	0,3188	20,5	750,6	752,6	6	36,47	39,71	0,919	0,879

Zinkvitriol  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Versuche mit drei Röhren.

Nr.	Aspi- rator	<i>H</i>	<i>t</i>	<i>H</i>	<i>H<sub>m</sub></i>	Dauer des Vers.	<i>f</i>	<i>f</i>	$\frac{f'}{f}$	$\frac{f'}{f}$ nach Frowen
2	I	0,3677	19,7	757,5	756,6	2,5 <sup>b</sup>	29,33	40,23	0,729	—
1	I	0,3787	20,0	755,8	753,6	4,5	29,83	39,97	0,746	—
8	I	0,3725	18,0	751,6	751,2	5	29,46	39,76	0,741	—
7	I	0,3757	18,5	750,4	748,1	6	29,77	39,50	0,754	—
6	I	0,3707	18,5	745,8	741,8	7	29,39	38,97	0,754	—
5	I	0,3805	19,1	739,0	745,0	17	30,21	39,23	0,770	—
3	I	0,3986	19,3	757,4	757,4	20	31,64	40,30	0,785	—
4	I	0,3905	19,0	751,5	754,0	27	30,97	40,01	0,774	0,730

Schwefelsaure Magnesia  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Versuche mit einer Röhre.

Nr.	Aspi- rator	<i>H</i>	<i>t</i>	<i>H</i>	<i>H<sub>m</sub></i>	Dauer des Vers.	<i>f</i>	<i>f</i>	$\frac{f'}{f}$	$\frac{f'}{f}$ nach Frowen
1	I	0,2115	22,7	746,3	—	2 <sup>b</sup>	17,40	39,34	0,442	—
2	I	0,2647	22,1	747,0	—	4	21,59	39,40	0,548	—

1) Ist die über das Salz streichende Luft kohlenensäurehaltig, so entsteht kohlenensaures Natron, und das durch diese Reaction frei gewordene Wasser bildet mit den Salzen eine Lösung, deren Dampfspannung höher ist als die des zu untersuchenden Salzes. Aus diesem Grunde wurde für die Befreiung der Luft von Kohlensäure Sorge getragen.

Nr.	Aspi- rator	<i>H</i>	<i>t</i>	<i>H</i>	<i>H<sub>m</sub></i>	Dauer des Vers.	<i>f'</i>	<i>f</i>	$\frac{f'}{f}$	$\frac{f'}{f}$ nach Frowein
-----	----------------	----------	----------	----------	----------------------	-----------------------	-----------	----------	----------------	-----------------------------------

## Versuche mit zwei Röhren.

2	I	0,2666	22,7	752,7	—	2,5 <sup>h</sup>	21,81	39,90	0,547	—
3	I	0,2655	22,5	753,6	753,3	3	21,70	39,94	0,544	—
4	I	0,2838	23,0	763,8	763,8	3	23,21	40,84	0,568	—
5	I	0,2716	21,9	759,5	760,4	3	22,11	40,49	0,546	—
1	I	0,2849	23,0	752,8	753,0	6	23,29	39,92	0,595	—

## Versuche mit drei Röhren.

1	I	0,2845	21,2	749,8	750,2	3 <sup>h</sup>	23,06	39,68	0,581	—
5	I	0,2920	21,3	764,7	—	3	23,66	40,92	0,578	—
4	I	0,2993	21,0	759,1	—	3,5	24,20	40,45	0,598	—
2	I	0,2974	21,0	754,3	—	4	24,05	40,03	0,601	—
3	I	0,2953	20,6	755,6	755,0	4	23,83	40,09	0,595	—
6	I	0,3010	21,3	764,7	—	4	24,37	40,92	0,596	—
7	I	0,3095	21,0	765,5	—	5	25,00	40,99	0,610	—
8	I	0,3078	21,4	754,4	—	9	24,91	40,04	0,622	0,594

Kupfervitriol  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

## Versuche mit drei Röhren.

Nr.	Aspi- rator	<i>H</i>	<i>t</i>	<i>H</i>	<i>H<sub>m</sub></i>	Dauer des Vers.	<i>f'</i>	<i>f</i>	$\frac{f'}{f}$	$\frac{f'}{f}$ nach Frowein
2	I	0,0945	22,7	747,8	—	2 <sup>h</sup>	7,88	39,47	0,200	—
1	I	0,1060	22,6	749,3	—	3	8,82	39,60	0,223	—
4	II	0,0638	18,6	757,5	756,6	3	7,52	40,23	0,187	—
3	II	0,0567	19,5	755,7	754,2	4,5	6,72	40,02	0,168	—
10	II	0,0975	17,7	751,6	751,2	5	11,39	39,77	0,286	—
9	II	0,0993	18,0	750,4	748,1	6,5	11,61	39,50	0,294	—
11	II	0,1069	18,0	753,1	753,1	8	12,48	39,93	0,313	—
12	II	0,1025	18,3	750,0	750,0	9	12,00	39,66	0,303	—
8	II	0,1022	18,4	745,8	741,8	13	11,97	38,95	0,307	—
7	II	0,1140	18,5	738,7	745,0	16	13,33	39,23	0,340	—
5	II	0,1235	19,2	757,4	757,4	19	14,47	40,30	0,359	—
6	II	0,1268	18,9	751,5	754,0	23	14,83	40,00	0,371	0,365

Chlorbarium  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## Versuche mit drei Röhren.

Nr.	Aspi- rator	<i>H</i>	<i>t</i>	<i>H</i>	<i>H<sub>m</sub></i>	Dauer des Vers.	<i>f'</i>	<i>f</i>	$\frac{f'}{f}$	$\frac{f'}{f}$ nach Frowein
1	II	0,0823	17,2	748,5	748,3	5 <sup>h</sup>	9,62	39,53	0,243	—
3	II	0,0908	16,8	748,4	748,8	7	10,57	39,57	0,267	—
5	II	0,0913	16,5	746,3	752,8	8	10,62	39,90	0,266	—
2	II	0,0915	17,0	749,2	748,4	14	10,66	39,53	0,270	—
4	II	0,0938	16,8	755,0	751,2	15	10,92	39,76	0,275	0,268

Kalialaun  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ .

Drei Röhren, gefüllt mit grobem Pulver.

Nr.	Aspi- rator	$H$	$t$	$H$	$H_m$	Dauer des Ver- suchs	$f'$	$f$	$\frac{f'}{f}$
4	II	0,0378	16,8	750,8	750,1	9 <sup>b</sup>	4,44	39,67	0,112
1	II	0,0590	17,5	753,0	753,5	10	6,93	39,96	0,174
2	II	0,0393	18,5	750,8	752,0	10	4,65	39,83	0,117
3	II	0,0419	18,5	749,5	750,1	14,5	4,96	39,67	0,125

Drei Röhren, gefüllt mit grösseren Stücken.

2	I	0,0425	17,0	747,6	747,2	6 <sup>b</sup>	3,47	39,43	0,088
1	I	0,0532	16,8	746,8	746,8	16	4,33	39,39	0,110
4	I	0,0497	16,9	745,4	741,6	23	4,05	38,94	0,104
3	I	0,0538	16,0	752,6	759,0	24	4,36	40,44	0,108

Chromalaun  $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ .

Versuche mit drei Röhren.

Nr.	Aspi- rator	$H$	$t$	$H$	$H_m$	Dauer des Ver- suchs	$f'$	$f$	$\frac{f'}{f}$
2	II	0,1963	16,8	747,6	747,2	6 <sup>b</sup>	22,49	39,42	0,571
4	II	0,2140	16,0	745,4	741,6	14	24,36	38,94	0,626
1	II	0,2160	16,6	746,8	746,8	16	24,65	39,39	0,626
3	II	0,2168	15,2	752,6	759,0	26	24,59	40,43	0,608

Ammoniakalaun  $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ .

Versuche mit drei Röhren.

Nr.	Aspi- rator	$H$	$t$	$H$	$H_m$	Dauer des Ver- suchs	$f'$	$f$	$\frac{f'}{f}$
1	I	0,0396	17,0	746,8	747,2	6,5 <sup>b</sup>	3,23	39,42	0,082
2	I	0,0450	17,5	744,4	745,6	16	3,68	39,28	0,094
3	I	0,0480	16,8	757,4	756,9	19	3,91	40,26	0,097
4	I	0,0541	17,2	756,4	751,7	24	4,41	39,81	0,109

Diese Versuche lehren, dass die Sättigung der trockenen Luft mit dem aus den Hydraten verdampfenden Wasser viel langsamer als beim Wasser oder den gesättigten Lösungen vor sich geht.

Ordnet man die Salzhydrate in eine Reihe, in der die Verdampfungsgeschwindigkeit von links nach rechts abnimmt, so erhält man folgende Reihenfolge:

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
$f'/f$ 0,92	0,73	0,62	0,61
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
$f'/f$ 0,27	0,37	0,12	
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$		
	$f'/f$ 0,11		

Wie man aus den beigeschriebenen relativen Spannungen ersieht, ordnen sich die so roh beurtheilten Verdampfungs-  
geschwindigkeiten gewöhnlich in der Reihenfolge der zuge-  
hörigen Dampfspannungen.

Vergleicht man die obigen Resultate mit denen, die Frowein<sup>1)</sup> nach der statischen Methode erhielt, so bemerkt man, dass, wenn die zu sättigende Luft sehr langsam über die Krystalltrümmer strich, die berechneten Dampfspannungen 2—5 Proc. zu gross ausfielen. Ueber die Ursache dieses Befundes bleibt man im Zweifel. Sollte Frowein den Sättigungszustand seines Vacuums nicht abgewartet haben, oder sollte sich bei längerem Verweilen der Krystalle im feuchten Raume über diesen eine dünne Lösungshaut bilden? Die vorzügliche Uebereinstimmung der Messungen Frowein's untereinander macht die erste Ursache höchst unwahrscheinlich.

Ueberblickt man nochmals obige Tabellen, so bemerkt man, dass, wenn die Geschwindigkeit des Luftstromes abnimmt, die relativen Spannungen nicht beständig zunehmen. Die relativen Spannungen bleiben, nachdem sie ihren normalen Werth (den von Frowein) erreicht haben, bei abnehmender Geschwindigkeit des Luftstromes constant, um schliesslich wieder zu steigen. Aus den Versuchen mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist dieses Verhalten ersichtlich. Bei den Geschwindigkeiten des Luftstromes, welche die normalen Dampfspannungswerthe ergeben, wird der Wasserdampf so schnell fortgeführt, dass sich eine Lösungshaut auf den Krystallen nicht bilden kann.

Für die Bildung einer Lösungshaut auf den Salzhydraten spricht noch folgende Beobachtung. Es ist allgemein bekannt, dass, wenn man trockene Krystalle gewisser Hy-

1) P. Frowein, Zeitschr. für phys. Chem. 1. p. 12 u. p. 363. 1887.



drate in eine geschlossene Flasche bringt, dieselben zusammenbacken, während andere jene Eigenschaft nicht oder nur in ganz geringem Maasse besitzen. Hat sich über zwei sich berührenden Krystallen eine Lösungshaut gebildet, so können bei Temperaturschwankungen feste Verbindungen zwischen ihnen durch Krystallisation gebildet werden. Ein Zusammenkleben der Krystalle scheint unter jenen Annahmen verständlich.

In einer Flasche, die Krystalle der schwefelsauren Magnesia enthielt, wurde in verschiedenen Schichten die Zusammensetzung des Hydrates zu  $\text{MgSO}_4 \cdot 6,94\text{H}_2\text{O}$  gefunden; der ganze Inhalt der Flasche war fest zusammengebacken. Ein Zusammenbacken habe ich besonders bei den Krystallen des phosphorsauren Natrons ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) und Zinkvitriols beobachtet, während bei denen des Kupfervitriols, des Bariumchlorides, Kali und Ammoniakalauns ein Zusammenkleben der Krystalle bei Zimmertemperatur nicht vorzukommen scheint. Auch meine Versuche sprechen für die schnellere und stärkere Ausbildung der Lösungshaut bei der ersten Gruppe der aufgeführten Salzhydrate.

Ferner sei hier noch eine andere Frage berührt. Pareau<sup>1)</sup> fand, dass bei der Umwandlung eines Hydrates in ein wasserärmeres die Dampfspannung desselben nicht plötzlich abnimmt. Die folgenden Versuche scheinen zu lehren, dass, so lange etwas vom wasserreicheren Hydrate zugegen ist, die diesen zukommende höhere Dampfspannung herrscht. Im Momente, in dem alles wasserreichere Hydrat zerlegt ist, scheint die Dampfspannung plötzlich auf den dem wasserärmeren Hydrate entsprechenden Dampfspannungswerth zu fallen.

Nach dem letzten Versuch wurde aus der Röhre kurz vor dem Abzugsrohr Salz zur Analyse entnommen. Dieselbe ergab die Zusammensetzung  $\text{SrCl}_2 \cdot 1,994\text{H}_2\text{O}$ , demnach waren am Ende des zweiten Versuchs höchstens 0,04 Proc. des Hydrates  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  vorhanden.

1) A. Pareau, Wied. Ann. 1. p. 47. 1877.

Chlorstrontium  $\text{SrCl}_2 \cdot 2,014\text{H}_2\text{O}$ .

Versuche mit drei Röhren.

Nr.	Aspirator	$II$	$t$	$H$	$H_m$	Dauer des Versuchs	$f''$	$f'$ nach Frowein
1	I	0,1175	18,4	750,6	749,3	6 <sup>b</sup>	9,57	—
2	I	0,1190	18,5	746,9	748,9	6	9,69	14,61
3	I	0,1087	17,6	748,0	747,5	15	8,83	—
4	I	0,0395	17,7	748,5	748,3	5	3,23	—
5	I	0,0117	17,5	749,2	748,4	16	0,96	—
6	I	0,0071	17,1	748,4	748,8	9	0,58	—
7	I	0,0127	16,6	755,0	751,2	13	1,04	—
8	I	0,0227	16,8	746,3	750,7	24	1,85	—

Das Resultat obiger Untersuchung ist ein durchaus negatives.

Die dynamische Methode in ihrer beschriebenen Anwendung ergibt keine brauchbaren Resultate. Dasselbe gilt von einer anderen Methode, dem Verfahren von Müller-Erzbach.<sup>1)</sup> Müller-Erzbach brachte die Salzhydrate in kleine Röhren und bestimmte die Gewichtsverluste der Röhren in trockener Luft. Nach Müller-Erzbach sollen die verdampften Wassermengen proportional den Dampfspannungen der Hydrate sein. Diese Forderung wäre berechtigt, wenn auf der Oberfläche der Krystalle die Maximaldampfspannung herrscht. In folgender Tabelle (s. figde. Seite) sind die relativen Spannungen Müller-Erzbach's mit denen, die sich aus den Versuchen von Debray<sup>2)</sup>, G. Wiedemann<sup>3)</sup>, Pareau<sup>4)</sup> und Frowein<sup>5)</sup> nach der statischen Methode ergeben, zusammengestellt. Die relativen Spannungen Müller-Erzbach's sind immer bedeutend kleiner als die nach der statischen Methode bestimmten. (Siehe Tabelle p. 336.)

Wie Stefan<sup>6)</sup> gezeigt hat, gilt für das Volumen  $v_1$  der in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes einer Röhre gehende Dampfmenge die Gleichung  $v_1 = k/h \cdot \log p/(p-p_1)$ .

1) W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. 23. p. 607. 1884; 25. p. 357. 1885; 26. p. 409. 1885; 27. p. 623. 1886.

2) Debray, Compt. rend. 79. p. 890. 1874.

3) G. Wiedemann, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 474. 1874.

4) A. Pareau, Wied. Ann. 1. p. 47. 1877.

5) P. Frowein, Zeitschr. für phys. Chem. 1. p. 12 u. 363. 1887.

6) J. Stefan, Wien. Ber. 68. II. Abth. p. 407. 1874.

	$\ell^0$	$f/f$ G. Wiedemann	$f'/f$ Frowein	$f/f$ Müller-Erbach
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	18	0,90	0,417	0,31
	34,3	0,88	0,596	
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20	0,62	0,560	0,37
	34,3	0,70	0,735	
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	16	0,90	—	0,57
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	17	0,94	—	0,56
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	17	0,62	—	0,30
		Pareau		
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13	0,14	0,161	0,03
	34,3	0,18	0,271	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20	0,30	0,284	0,04
	34,3	0,38	0,368	
		Debray		
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	17	0,72	0,719	0,68

Hier bedeuten für unseren Fall  $k$  den Diffusionscoefficienten des Wasserdampfes,  $h$  die Entfernung der Salzoberfläche vom offenen Ende der Röhre,  $p_1$  den auf der Oberfläche der Krystalle herrschenden Druck und  $p$  den Barometerstand, wenn am offenen Ende der Röhre die Dampfspannung des Wasserdampfes Null ist. Für die Versuche von Müller-Erbach ist diese Bedingung erfüllt, doch hat Müller-Erbach leider nicht die Grösse  $h$  für jeden Versuch angegeben.

Zur Berechnung von  $p_1$  könnte die Formel  $p_1 = (hv_1/k)p / (1 + hv_1/2k)$  mit stets ausreichender Genauigkeit verwandt werden. Hieraus erhält man  $hv_1/k = 2p'/(2p - p')$ . Da bei Zimmertemperatur  $p'$  gegen  $2p$  zu vernachlässigen ist, so kann man die Verdampfungsgeschwindigkeit proportional der an der Krystalloberfläche herrschenden Dampfspannung setzen. Demnach ergeben die Versuche von Müller-Erbach die relativen Spannungen des Wasserdampfes auf der Oberfläche der Krystalle.

Nach den Versuchen Pape's<sup>1)</sup> sind die Verdampfungsgeschwindigkeiten auf verschiedenen Flächen der nicht regulären Krystalle verschieden. Demnach geht schon aus diesen Versuchen hervor, dass die Dampfspannung auf der Ober-

1) C. Pape, Pogg. Ann. 124. p. 329. 1865; 125. p. 513. 1865.

fläche eines Krystalles nicht gleich der Maximaldampfspannung des Krystalles ist.

Die Dampfspannung an der Oberfläche eines Krystalles hängt von der Beschaffenheit der Oberfläche ab. Ist ein Krystall unverletzt, so ist die Dampfspannung an der Oberfläche sehr bedeutend geringer, als wenn die Oberfläche irgend wie verändert worden ist.

Dorpat, den 10. November 1887.

---

**IX. Ueber einen allgemeinen qualitativen Satz  
für Zustandsänderungen nebst einigen sich an-  
schliessenden Bemerkungen, insbesondere über  
nicht eindeutige Systeme<sup>1)</sup>;  
von Ferdinand Braun.**

(Aus den Göttinger Nachr. vom 7. Sept. 1887 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

1. Der Zustand eines Systems sei durch gewisse Grössen desselben eindeutig bestimmt. Es sei im stabilen Gleichgewicht für bestimmte Werthe der Variabelen, und es sei durch continuirliche Aenderung derselben möglich, dass das System eine Reihe von stabilen Gleichgewichtszuständen continuirlich durchlaufe, d. h. der Art, dass mit einer unendlich kleinen Aenderung der einen Variabelen im allgemeinen auch nur eine unendlich kleine Aenderung aller anderen im System vorkommenden Grössen verknüpft sei. Es sei ferner auch mit einer endlichen Aenderung einer Variabelen eine endliche Aenderung derjenigen Grössen verknüpft, welche im speciellen Falle überhaupt mit der ersten (independenten) Variabelen sich gleichzeitig ändern sollen. Geht man von einem dieser Gleichgewichtszustände aus und ändert eine Variable um eine sehr kleine Grösse, so wird sich ein neuer Gleichgewichtszustand herstellen. Es sind nun zwei verschiedene Arten von Systemen zu unterscheiden.

1) Den im Folgenden mitgetheilten Satz habe ich vor kurzem in der Zeitschrift für physikalische Chemie (I. p. 269) ohne Beweis publicirt und auf einige Fälle angewendet.

A. Erste Classe von Systemen. Es sind solche, bei denen eine endliche Zeit vergehen kann, bis sich die anderen Variablen in der Weise geändert haben, wie es der neue Gleichgewichtszustand verlangt. Von diesen sei zunächst die Rede. — Hat man eine unendlich kleine Aenderung einer Variablen willkürlich hervorgebracht und wartet nun die beim Uebergang in die neue Gleichgewichtslage von selbst eintretenden Aenderungen der Variablen ab, so können offenbar diese Werthänderungen nicht auf eine endliche Grösse anwachsen. Es würde sonst mit dieser Aenderung nach Voraussetzung auch eine endliche Aenderung der ersten Variablen bedingt sein, und es wäre überhaupt nicht möglich, einen dem Ausgangszustande unendlich benachbarten herzustellen, was gegen die vorausgesetzte Continuität verstiesse. Es seien  $x, y, \dots, t$  die Variablen in einem ersten Gleichgewichtszustand. Man lasse alle bis auf zwei, z. B.  $x$  und  $y$  constant, ändere  $x$  willkürlich um die sehr kleine Grösse  $+\xi$  und warte den neuen Gleichgewichtszustand ab. Während sich dieser herstellt, ändert sich  $x$  und  $y$  um resp.  $\partial\xi$  und  $\partial y$ , und es lässt sich stets so einrichten, dass  $\partial\xi/\partial y$  einen endlichen eindeutigen Werth hat (z. B. bei Bildung einer Lösung, wenn  $x$  etwa den Druck,  $y$  das Volumen der Lösung bedeutet, indem man die neu gebildete Schicht Lösung immer in der ganzen vorhandenen Flüssigkeit gleichförmig vertheilt denkt). Eine von selbst eintretende Aenderung von  $\xi$  sei bezeichnet als:

$$\delta\xi = \delta x = \frac{\partial\xi}{\partial y} \delta y.$$

Ich will beweisen, dass  $\delta\xi$  immer das entgegengesetzte Zeichen von  $\xi$  haben muss;  $\delta\xi$  und  $\xi$  sind dabei im allgemeinen von gleicher Grössenordnung, wie aus der Voraussetzung folgt.

$\delta y$  sei positiv angenommen. Wäre nun  $\partial\xi/\partial y$  auch positiv und constant, so würde das willkürlich hervorgebrachte  $+\xi$  übergehen in  $+(\xi + \delta\xi)$ , und da andererseits auch  $(\partial y/\partial\xi)\delta\xi$  constant positiv wäre, so würden die Aenderungen der Variablen von selber endliche Werthe erreichen. Folglich bleiben nur folgende Annahmen:

a) entweder  $\partial\xi/\partial y$  ist nicht constant, sondern convergirt

schon für ein unendlich kleines Intervall  $dy$  gegen Null — dies verstösst gegen die angenommene Stetigkeit;

b) oder  $\partial \xi / \partial y$  ist  $= 0$ . Dieser Fall — indifferenten Gleichgewichts — ist nach Annahme ausgeschlossen, d. h.

c) es bleibt nur die Möglichkeit, dass  $\partial \xi / \partial y$  negativ ist. Daraus folgt, dass  $\delta \xi$  negativ ist, wenn  $\xi$  positiv ist und umgekehrt, unabhängig vom Vorzeichen von  $\delta y$ , wie man sich leicht durch Wiederholung des Beweises überzeugt. In Worten: ist die willkürlich hervorgebrachte Aenderung der einen Variablen  $+\xi$  und die von selbst eintretende der anderen  $+\delta y$ , so ist die von selbst eintretende der ersten Variablen  $-\delta x$ , d. h. der Uebergang in den neuen Gleichgewichtszustand ist immer der Art, dass diejenige willkürlich hervorgebrachte Aenderung der einen Variablen, welche den Uebergang veranlasst, bei dem Uebergang von selber ihrem absoluten Betrage nach abnimmt.

Ein stetig stabil veränderliches System ist also gleichzeitig ein sich selbst beruhigendes. Ich will es ein autostatisches (abgekürzt für das richtiger gebildete Wort autophistisch) nennen.

Voraussetzung ist dabei, dass das System beim Uebergange sich selbst überlassen bleibe. Ist daher die Temperatur eine variirende Grösse, so muss die Aenderung adiabatisch gedacht werden.

2. Dieser Satz umfasst das Qualitative einer grossen Anzahl bekannter Erscheinungen und ist geeignet, neues zu liefern. Ich will es auf mehreres anwenden: Eis und Wasser seien bei  $0^\circ$  als das System gegeben; erhöht man den Druck um  $dp$  (die Temperatur bleibe constant), bringt man also eine willkürliche Aenderung des Volumens  $-dv$  hervor, so muss von selber eintreten eine Volumenänderung  $+\delta v$  (und eine Druckänderung  $-\delta p$ ). Da Eis ein grösseres specifisches Volumen als Wasser hat, so muss Eis theilweise schmelzen. Umgekehrt bei Substanzen, die sich beim Schmelzen ausdehnen. Der Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit fester Körper in Flüssigkeiten fällt unter denselben Gesichtspunkt. Substanzen, die durch zunehmenden Druck sich

stärker lösen, müssen unter diesem Drucke sich mit Contraction lösen; diejenigen, welche Dilatation bei der Lösung zeigen, müssen durch Drucksteigerung ausfallen.<sup>1)</sup> Das Gleiche gilt offenbar für Flüssigkeiten, welche nicht in jedem Verhältniss mischbar sind.

Ich will den Satz anwenden auf den Fall adiabatischer Aenderungen. Eine gesättigte Lösung eines Salzes sei in Berührung mit dem Salze selber. Erhöht man die Temperatur um  $dt$  und lässt den neuen Gleichgewichtszustand eintreten, so muss, wenn neues Salz in Lösung tritt, dieses Wärme verbrauchen, das Gleiche muss gelten, wenn Salz ausfällt; d. h. Substanzen, deren Löslichkeit mit der Temperatur steigt, verbrauchen beim Eintritt in die fast gesättigte Lösung Wärme (negative Lösungswärme), diejenigen, deren Löslichkeit fällt, lösen sich unter Entwicklung von Wärme<sup>2)</sup>

1) F. Braun, Wied. Ann. **30**, p. 250. 1887. Vgl. auch die von Spring und van't Hoff beschriebene Zersetzung durch Druck, welche auch als Lösungserscheinungen betrachtet werden kann. Zeitschrift f. phys. Chemie **1**, p. 227. 1887.

2) Diesen Satz hielt ich, als ich die eingangs erwähnte Notiz für die „Zeitschr. f. phys. Chem.“ schrieb, für neu; ich ersah erst später bei genauerer Durchsicht der Litteratur, dass er schon 1884 von Hrn. Le Chatelier (Compt. rend. **99**, p. 788. 1884) ausgesprochen wurde. Er bildet augenblicklich den Gegenstand einer Debatte unter französischen Gelehrten. Ich weiss nicht, ob er von Hrn. Le Chatelier, der zwar auch (Compt. rend. **104**, p. 679. 1887) die Wärme bei Bildung einer gesättigten Lösung untersucht (aber aus Salz und Wasser), so präcisirt worden ist, wie ich oben gethan habe, dass er sich nämlich nur auf die Wärmetönungen bei Eintritt in eine fast schon gesättigte Lösung bezieht. — Im citirten Aufsatze vom Jahre 1884 stellt Hr. Le Chatelier, wie ich bei dieser Gelegenheit fand, für „Systeme in chemisch-stabilem Gleichgewicht“ einen dem von mir ausgesprochenem Satze fast gleichlautenden auf. Doch finde ich weder eine scharfe Abgrenzung seiner Gültigkeitsbedingungen, noch einen Beweis desselben, und so wird bei fast gleichem Wortlaut doch der Inhalt, den Hr. Le Chatelier seinem Satze beimisst, ein ganz anderer. Dies erhellt am besten aus den Anwendungen, welche Hr. Le Chatelier gibt. Die meisten Beispiele sind chemischer Natur. Dagegen sollen unter seinen Satz auch fallen: Fortleitung der Wärme von einer stärker erhitzten Stelle aus, Aenderungen der Concentration durch Diffusion, Transport von Metall von einem Punkt einer Lamelle, die in eine Lösung eines Salzes des Metalles taucht, zu einem anderen Punkt, Erniedrigung des Schmelzpunktes einer Legirung oder einer Mi-



(Die Grössen  $\lambda$  und  $\eta$  meiner oben citirten Abhandlung sind daher immer von entgegengesetzten Zeichen; das Vorzeichen von  $\varepsilon$  ist lediglich durch das von  $\nu$  bestimmt.)<sup>1)</sup>

Bei einer Kette ist die Potentialdifferenz an den Polen mit der Temperatur derselben eindeutig verknüpft. Erhöht man die letztere, und entsteht dadurch eine Aenderung der Potentialdifferenz, d. h. ein Ladungsstrom, so muss umgekehrt der Ladungsstrom Temperaturabnahme der Zelle bewirken, d. h. ist er dem ursprünglichen Kettenstrom gleichgerichtet (mit steigender Temperatur zunehmende electromotorische Kraft), so muss die Kette durch einen solchen Strom abgekühlt werden. Umgekehrt, wenn die electromotorische Kraft abnimmt mit steigender Temperatur. Dies ist das Qualitative des v. Helmholtz'schen Satzes.<sup>2)</sup> — Ganz ebenso folgt die Temperaturänderung ungleich erwärmter metallischer Leiter (Peltier- und Thomsoneffect). Denkt man sich die beiden Platten eines aus zwei verschiedenen Metallen bestehenden Condensators mitsammt den Verbindungsdrähten (ohne Aenderung der Capacität) erwärmt, so entspricht der hierbei entstehende Ladungsstrom der thermoelectrischen Kraft an den Löthstellen, — die Wärme, welche er im System entwickelt oder verbraucht, der Peltier'schen Wärme. Wird nur die Contactstelle erwärmt, die Temperatur der Condensatorplatten aber ungeändert gelassen, so entspricht die Ladung den thermoelectrischen Kräften an den Löthstellen und den im Inneren der gleichartigen Metalle auftretenden, die Wärme dem Peltier- und Thomsoneffect. Da

schung von Salzen während der fortschreitenden Erstarrung. — Eine präcisere Formulirung, gleichfalls ohne Beweis, findet sich bei Ostwald, Allg. Chem. 2. p. 736. Aber auch die dort angeführten Beispiele sind nicht alle zutreffend.

1) Auch die von Sorret entdeckte Thermodiffusion muss sich diesem Satz fügen. In einer überall gleich concentrirten Lösung entsteht ein Diffusionsstrom, sobald die Temperatur nicht mehr constant ist. Bewirkt ein Einwandern von Salztheilchen eine Temperaturerniedrigung (und Auswandern Temperaturzunahme), so wird die wärmere Stelle salzreicher; dies ist der von Sorret beobachtete Fall. Ein umgekehrter Diffusionsstrom muss eintreten, wenn die Wärmetönungen ihr Zeichen ändern.

2) v. Helmholtz, Ges. Abhandlungen 2. p. 962.

sich beide, wenn die thermoelectrische Kraft als Temperaturfunction bekannt ist, trennen lassen, so würden derartige Versuche eine Entscheidung der Frage herbeiführen können, ob die Aenderungen, welche die Contactelectricität mit der Temperatur erfährt, nur abhängig sind von den sich berührenden Metallen oder auch von dem Zwischenmittel des Condensators.

Dass der Satz aber nur mit Vorsicht anzuwenden ist, dafür möge das folgende Beispiel dienen. Durch Druckänderung entsteht in hemimorphen Krystallen, wie bekannt, eine electricische Ladung von gewisser Potentialdifferenz und umgekehrt durch electricische Ladung eine Druckdifferenz. Beide sind in der Weise miteinander verknüpft, dass, wenn durch Druckerhöhung eine in festgesetzter Richtung gerechnete Potentialdifferenz  $+p$  entsteht, eine derartige Ladung  $+p$  umgekehrt eine Druckabnahme herbeiführt. Man könnte daher versucht sein, auch diese Erscheinung aus dem Satze abzuleiten. Dies ist aber nur zulässig, wenn bewiesen ist, dass Druck und Ladung eindeutig miteinander verknüpft sind, d. h. dass, wenn die eine Grösse sich ändert, im neuen Gleichgewichtszustande auch der anderen nur ein einziger Werth zukommen kann. Anwendbar würde der Satz also dann, wenn nachgewiesen wäre, dass eine Platte eines hemimorphen Krystalles, welche in passender Richtung geschnitten (und vielleicht mit Belegungen versehen ist), auf denselben für einen jeden gegebenen Druck nur je einen einzigen, von Null im allgemeinen verschiedenen Werth der Potentialdifferenz als Gleichgewichtszustand zulässt. Diese Bedingung war bei den vorher erwähnten Beispielen erfüllt, und, da wohl alle festen Körper Leiter der Electricität sind, hat er auch für diese wahrscheinlich Geltung. — Nachdem Riecke<sup>1)</sup> vor kurzem gezeigt hat, dass, wenn man für hinreichende Isolation sorgt, jedem hemimorphen Krystall bei einer gegebenen Temperatur eine bestimmte dauernde Electricisirung zukommt, kann der Satz auf diese Erscheinung und die reciproke angewandt werden.

1) Riecke, Gött. Nachr. Nr. 7. 1887.

Anwendbar ist derselbe daher z. B. wieder auf folgenden Fall. Aendert sich durch den Druck die electromotorische Kraft eines galvanischen Elementes, d. h. entsteht ein Ladungsstrom, so muss derselbe umgekehrt solche Processe herbeiführen, welche eine Volumenabnahme bewirken.<sup>1)</sup> Dieser Schluss ist schon auf anderem Wege gezogen worden.

Auch wenn in metallischen Leitern durch Druckerhöhung (Volumenverkleinerung) eine Aenderung der electricischen Spannungsdifferenz entstände, so müsste umgekehrt ein derartiger Ladungsstrom eine Volumenvergrößerung bewirken. Man wird kaum bezweifeln können, dass das erstere der Fall ist. Die Eigenschaften dauernd gehärteter Metalle müssen continuirlich durch diejenigen temporär verdichteter zu denjenigen der Metalle im natürlichen Zustande (wie er etwa durch Erstarren der geschmolzenen Stoffe oder durch electrolytisches Niederschlagen entsteht) übergehen. Wollte man nun auch annehmen, dass zwei Metalle desselben chemischen Stoffes in verschiedenen physikalischen Zuständen bei einer Temperatur keine electricische Spannungsdifferenz besäßen, so würde dies doch nicht mehr für eine andere gelten, da bekannt ist, dass dieselben Thermoströme geben. Daraus folgt: Erhöht man in einem Condensator aus zwei verschiedenen Metallplatten (ohne Aenderung der Capacität) den Druck auf das Ganze, so wird sich die Ladung ändern. Ebenso wenn man von zwei gleichen Metallplatten die eine derselben Druckkräften unterwirft. Je näher man die Platten von Anfang an bringt, d. h. je grösser die Capacität ist, desto grösser wird die bewegte Electricitätsmenge. Auch wenn

1) Ein Element  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 \text{ gesättigt} | \text{ZnSO}_4 \text{ ges.} + 8 \text{ Vol. H}_2\text{O} | \text{Zn}$  zeigte bei Druckerhöhung um einige hundert Atmosphären regelmässige Zunahme der electromotorischen Kraft; sie liess sich leicht auf das 1,45-fache ihres Werthes bei Atmosphärendruck bringen. Ein Strom, welcher in der Richtung des Kettenstromes geht, muss also Volumabnahme herbeiführen, wie das auch der Fall ist. Eine quantitative Verfolgung dieser Thatsache würde auch entscheiden lassen, ob und wie sich die electrolytische Ueberführung mit dem Druck ändert. Nach der F. Kohlrausch'schen Theorie des Widerstandes der Lösungen wären damit vielleicht die von J. Fink nachgewiesenen Aenderungen dieser Grösse durch den Druck erklärbar (Wied. Ann. 26. p. 481. 1885).

sich dieselben berühren, d. h. der Kreis geschlossen ist, muss der Strom noch entstehen; er wird sich aber nach dem umgekehrten Verhältniss des Widerstandes der Contactstelle der Platten zu dem Widerstand der übrigen Leitung zwischen den beiden ihm offenstehenden Wegen vertheilen. Dieser Strom kann nicht dauernd sein, da sein Aequivalent nur in äusserer Arbeit gesucht werden kann und solche, den Bedingungen des Versuches zufolge, offenbar nicht dauernd zugeführt werden kann. Er kann daher nur als vorübergehender (Ladungsstrom) auftreten. Wenn ein solcher Strom aber durch Druckänderungen in Metallen, d. h. durch die damit hervorgebrachten raschen Volumenänderungen entsteht, so liegt kein Grund vor, warum nicht jede derartige Volumenänderung von einem solchen begleitet sein soll. Bei der Erregung der flüchtigen Ströme, welche durch Aneinanderlegen eines heissen und eines kalten Metalles entstehen, könnte dieser Umstand mitspielen.

Endlich möchte ich noch auf einen zur Zeit gerade interessirenden Fall hinweisen. Durch bekannte Versuche ist nachgewiesen, dass der Widerstand vieler Metalle sich im Magnetfeld ändert. Insbesondere hat Hr. Goldhammer<sup>1)</sup> die Resultate anderer Forscher erweitert und gelangt zu dem Schlusse, dass bei allen Metallen (sofern überhaupt die Aenderung beobachtbar ist) der Widerstand in der Richtung der magnetischen Kraftlinien zunehme; in der dazu senkrechten Richtung nimmt er nur in diamagnetischen Metallen zu; in magnetischen nimmt er ab. — Denkt man sich nun die folgende Versuchsanordnung: Eine constante electromotorische Kraft schickt einen Strom durch ein Solenoid und eine Anzahl Metalldrähte, welche sich im Magnetfelde des Solenoids befinden. Alle Drähte seien aus dem gleichen Material, und das Ganze sei auf constanter Temperatur gehalten. Verschiebt man die Drähte von Stellen kleinerer zu Stellen grösserer magnetischer Feldstärke, so ändert sich die Stromstärke. Für die diamagnetischen Metalle ist nach den Erfahrungsresultaten das System offenbar immer ein

---

1) Goldhammer, Wied. Ann. 31. p. 360. 1887.

autostatisches — Verschiebung zu Stellen stärkerer magnetischer Kraft bewirkt Abnahme der Stromstärke, d. h. Abnahme der Feldintensität. Für magnetische Metalle lassen sich aber Bedingungen herstellen, wo, nach den angeführten Beobachtungen, das Entgegengesetzte eintreten würde. Wenn also auch in diesem Falle das System ein autostatisches ist (und ich sehe keinen Grund, der dagegen spräche), so müsste noch eine neue Wirkung vorhanden sein. Ueberlegt man, was für Aenderungen möglich sind, so scheint mir nur eine Annahme übrig zu bleiben, nämlich die, dass der Widerstand magnetisirbarer Metalle mit steigender Stromstärke zunehmen müsse. Da diese Aenderung im gleichen Sinne geht, wie die durch die zunehmende Joule'sche Erwärmung bedingte, so wird es nicht ganz leicht sein, eine solche kleine Aenderung einwurfsfrei nachzuweisen.

B) Eine zweite Classe von Systemen sind diejenigen, bei welchen es nicht möglich ist, eine Variable zu ändern, ohne dass nicht auch gleichzeitig sich mindestens eine andere mit änderte. In vielen Fällen mag man sich vorstellen können, dass sie sich von der zuerst besprochenen Kategorie nur durch die Grösse des Zeitintervalles unterscheiden; z. B. liesse sich bei einem starren Körper plötzlich der auf ihm lastende Druck ändern, während sein Volum im ersten Moment ungeändert gedacht werden kann. Sofern man aber die gewöhnlichen mechanischen Eigenschaften dieser Körper (Beziehung zwischen Volum und Druck, Zug und Länge etc.) in Betracht zieht, ergiebt der obige Satz nichts, was nicht schon durch die einfachsten Grundsätze der Mechanik ausgesprochen wäre. Fruchtbar erweist er sich nur, wenn man entweder andere Eigenschaften (wie Magnetisirbarkeit) heranzieht, oder wenn man die Temperatur eine Variable sein lässt. Dann aber können diese Systeme ähnlich wie die der ersten Classe behandelt werden. Es folgt z. B.: Denkt man sich einen Körper, der anfangs unter einem Drucke  $p$  steht, um  $+dt$  erwärmt, sein Volum aber constant erhalten (sodass  $p$  in  $p'$  übergeht) und dann plötzlich den Druck  $p$  wiederhergestellt, so muss  $dt$  stets abnehmen, d. h. Abkühlung eintreten. Denn eine Aenderung muss es, der Voraussetzung

nach, erfahren, da es sich mit Aenderung des Volums ändern soll. Würde es aber zunehmen bei der jetzt gegebenen Möglichkeit der freien Volumänderung, so würde diese letztere im Sinne der zunehmenden Temperatur weitergehen, diese wieder die Temperatur im gleichen Sinne ändern — und so würden wieder genau die in § 1 gezogenen Schlüsse gelten. Körper also, welche sich beim Erwärmen ausdehnen. ( $p' > p$ ) kühlen sich bei adiabatischer Ausdehnung ab; solche, welche sich zusammenziehen ( $p' < p$ ), kühlen sich bei adiabatischer Zusammenziehung ab, d. h. erwärmen sich bei adiabatischer Ausdehnung. — Wird die ganze, sehr kleine Aenderung von  $p$  bei diesem Vorgange (also  $p' - p$ ) mit  $\delta p$  bezeichnet, die zugehörige Temperaturänderung mit  $\delta t$ , so hat  $\partial p / \partial t$  einen bestimmten Zahlenwerth, wenn derselbe auch dem während des tumultuarischen Vorganges geltenden nicht gleich sein wird.

3. Schwierigkeiten entstehen, wenn das System nicht eindeutig ist. Das würde in dem gerade erwähnten Beispiele eintreten, sobald dauernde Deformation oder elastische Nachwirkung sich geltend macht. So lange die Differentialquotienten der Variabeln dasselbe Vorzeichen behalten, wie in dem analog gebildeten eindeutigen System (also hier einem ideal elastischen Körper), so lange bleibt auch der qualitative Satz gültig. Schliesst man die Betrachtungen an einen solchen idealen Fall an, so lässt sich auch folgern, in welcher Richtung für den reellen Fall die Abweichungen vom idealen liegen müssen. Ich will dies an dem angezogenen Beispiele (thermischer Effect der Dehnung eines Drahtes) durchführen. Die Differentiale für den idealen Fall seien durch grosse Buchstaben, für den reellen durch kleine bezeichnet. Dann ist:

$$\Delta t = \frac{Dt}{Dp} \Delta p, \quad \delta t = \frac{\partial t}{\partial p} \delta p.$$

Macht man  $\Delta p = \delta p$ , so ist:

$$\frac{\Delta t}{\delta t} = \frac{Dt/Dp}{\partial t/\partial p}.$$

Dem  $Dt$  entspricht ein bestimmter Werth  $Dp$ ; dies wird nicht mehr für die Beziehungen zwischen  $\partial t$  und  $\partial p$  gelten. Beachtet man aber, dass:

$$\partial t / \partial p = \frac{\partial t / \partial v}{\partial p / \partial v}$$

ist, so wird nach den Eigenschaften der elastischen Nachwirkung, wenigstens sehr nahezu,  $\partial t / \partial v = Dt / (Dv^1)$ ; dagegen  $\partial p / \partial v < Dp / Dv$  sein. Bezeichnet daher  $\alpha$  einen echten Bruch, definirt aus  $\partial p / \partial v = \alpha Dp / Dv$ , so wird  $(Dt / Dp) / (\partial t / \partial p) = \alpha = \Delta t / \delta t$  oder  $\delta t = 1 / \alpha \cdot \Delta t$ , d. h. die adiabatische Temperaturänderung für einen nachgebenden Körper ist grösser als die für den ideal elastischen Körper nach der Thermodynamik ausgerechnete.

Dies Verhalten spricht sich thatsächlich in den Resultaten Joule's über den Gegenstand aus. Ich setze zum Beweise die Zahlen her.<sup>2)</sup>

	Versuch.	Theorie.
Eisen . . . .	-0,115° C.	-0,110° C.
" . . . .	-0,124 "	-0,110 "
" . . . .	-0,101 "	-0,107 "
Harter Stahl .	-0,162 "	-0,125 "
Gusseisen . .	-0,160 "	-0,112 "
Kupfer . . . .	-0,174 "	-0,154 "
Messing . . . .	-0,053 "	-0,040 "
" . . . .	-0,076 "	-0,055 "
Guttapercha .	-0,028 "	-0,031 "
" . . . .	-0,052 "	-0,066 "

Die für Guttapercha angegebenen Versuchszahlen hält Joule für nicht so zuverlässig<sup>3)</sup>; das gleiche gilt in noch höherem Maasse für die bei Hölzern gefundenen Effecte<sup>4)</sup>, bei welchen Joule eine Correction von 25 Proc. der direct beobachteten Zahlen anbringt. Ich lasse sie deshalb weg, bemerke aber, dass Joule in den drei in Betracht kommenden Fällen kleinere Werthe angibt, als die Theorie verlangt (entgegengesetzt dem Verhalten der Metalle).

4. Aus den Betrachtungen der mechanischen Wärmetheorie scheint mir der gleiche Schluss nicht erlaubt. Sobald die Bedingungen der Reversibilität nicht mehr erfüllt sind, fällt auch die Berechtigung der Rechnung in der üblichen

1) Vgl. Graetz, Wied. Ann. 28. p. 354. 1886.

2) Joule, Phil. Trans. 149. p. 119. 1859. Cf. auch l. c. p. 100.

3) Joule, l. c. p. 101.

4) Joule, l. c. p. 118.



Form weg, und man muss, um zu sicheren Schlüssen zu gelangen, einen ganzen dem Carnot'schen Process analog gebildeten, verfolgen. Construiert man einen solchen, der von zwei Isothermen  $T$  und  $T'$  und zwei Adiabaten begrenzt ist, so wird zunächst für den idealen Fall:

$$Q - Q' = \mu (T - T') = \frac{1}{J} F_1,$$

wenn  $F_1$  die vom System nach aussen abgegebene Arbeit bedeutet,  $T > T'$  ist und  $J, Q, Q', \mu$  bekannte Bedeutungen haben. Nimmt man nun den reellen Fall (wie man ihn aus dem idealen schon durch Verlängerung der Zeiten erhalten könnte), so kann man immer bewirken, dass dieselben Wärmemengen bei denselben Temperaturen aufgenommen, resp. abgegeben werden, wie im idealen Fall. Auch der Uebergang von  $T$  auf  $T'$  längs einer Adiabaten ist möglich. Will man aber von  $T'$  adiabatisch den Körper nach dem Anfangszustande ( $p, v, T$ ) zurückführen, so wird er jetzt beim anfänglichen  $p$  sicher nicht den Anfangswerth von  $v$  und höchst wahrscheinlich auch nicht den von  $T$  haben. Die ganze Form der Arbeitsfläche wird sich gegenüber dem idealen Falle geändert haben, und was man zunächst schliessen kann, ist nur, dass die vom System geleistete äussere Arbeit  $F_2$  kleiner ist als  $F_1$ . Daher ist:

$$J(Q - Q') = F_2 + U,$$

wo  $U$  eine innere Energie, die im Körper zurückbleibt, bedeutet. Ist nur elastische Nachwirkung vorhanden, d. h. kommt der Körper, wenn auch erst nach sehr langer Zeit, in seinen Anfangszustand zurück (wobei angenommen wird, dass dann bei gleicher Länge wie zu Anfang auch seine innere Energie wieder diejenige des Anfangszustandes sei, was nicht allgemein gültig ist, wie die Uebereinanderlagerung von Nachwirkungen zeigt<sup>1)</sup>, und denkt man ihn während dieser ganzen Zeit adiabatisch umhüllt, so muss auch die ganze äussere Arbeit dieselbe sein, wie im ersten Falle. Die ganze Grösse  $U$  ist dann in äussere Arbeit verwandelt. Aber es ist zunächst noch unentschieden, ob diese entsteht, indem

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 158. p. 372. 1876.

der Draht sich abkühlt, oder ob nicht  $U$ , wenigstens zum grössten Theil, was ich für das wahrscheinlichste halte, eine innere potentielle Energie (der Lage) ist, welche frei verwandelbarer Arbeit gleichwerthig ist. Eine Entscheidung durch directe Versuche scheint ausgeschlossen; indirect läge eine Möglichkeit dadurch vor, dass ein im Zustande elastischer Nachwirkung befindliches Metall gegen ein gleiches im gewöhnlichen Zustand in der Lösung eines Salzes des betreffenden Metalles electromotorisch wirksam sein müsste. Und zwar müsste das im Zustande der Nachwirkung befindliche der negative Pol des Elementes sein. Denn indem sich in einem so hergestellten geschlossenen Stromkreise dieses Metall auflöst und in gewöhnlichem Zustande auf der andern Electrode abscheidet, würde diese innere mechanische Arbeitsfähigkeit in die electricische Energie des Stromkreises umgesetzt. Bezeichnet  $U$  die in einer 2 g Wasserstoff electrochemisch äquivalenten Metallmenge durch elastische Nachwirkung aufgespeicherte innere Arbeit, welche sich als das Product von Spannung und Verlängerung durch Nachwirkung ausdrückt, und  $JU$  die ihr äquivalente Wärmemenge in Grammcalthorien, so wäre die electromotorische Kraft  $e$ , bezogen auf Daniell = 100, angenähert:

$$e = \frac{1}{500} \cdot \frac{U^1}{J} = \frac{1}{500} \cdot \frac{U}{41,6 \cdot 10^6}$$

oder, wenn man die electrochemische Electricitätseinheit gleich 193 000 Coulomb annimmt:

$$e = \frac{U}{193} \cdot 10^{-10} \text{ Volt;}$$

und  $U$  selber wird:

$$U = \frac{A \cdot P \cdot v}{m} \cdot 1000 \cdot 981 [\text{G}^2 \text{S}^{-2}],$$

wenn  $A$  das electrochemische Aequivalent des Metalles,  $P$  die Spannung im Kilogrammgewicht pro Quadratmillimeter,  $v$  die Verlängerung in Centimetern durch elastische Nachwirkung, welche unter der Spannung  $P$  sich wieder ausgleicht,  $m$  die Masse des Drahtes bedeutet.

1) Vgl. F. Braun, Wied. Ann. 16. p. 562. 1882.

Es sei  $P$  gleich derjenigen Spannung genommen, welche einen Draht von 1 m Länge temporär um 1 mm verlängert,  $v$  sei gleichfalls = 1 mm gesetzt, so wird für:

Kupfer.  
 $P = 12$  Kilogrammgewicht  
 $v = 0,1$  cm  
 $A = 64$  g  
 $m = 8,9$  g  
 $e = 4,5$  Mikrovolt.

Silber.  
 $P = 7,4$  Kilogrammgewicht  
 $v = 0,1$  cm  
 $A = 216$  g  
 $m = 10,3$  g  
 $e = 7,9$  Mikrovolt.

Diese Kräfte wären an und für sich noch mit voller Sicherheit zu beobachten, wenn nicht die bekannten anderen Schwierigkeiten kämen. Indessen sind auch die Deformationen klein angenommen und bei Torsion, wo die Energie der Volumeinheit in den Oberflächenschichten noch dazu grösser ist, als im Inneren des Drahtes, könnte sich die Erscheinung wohl am leichtesten nachweisen lassen.

5. Ausserordentlich viel grössere Aenderungen des inneren Arbeitsvermögens muss man in sehr dünn abgeschiedenen Schichten von Metallen oder Electrolyten annehmen, wenn man die von Oberbeck<sup>1)</sup> kürzlich gemessenen electromotorischen Kräfte dünner Metallüberzüge oder das von mir früher gelegentlich<sup>2)</sup> beobachtete langsame Anwachsen der Kraft einer Kette  $\text{Pb} \mid \text{Pb Br}_2 \mid \text{Br} \mid \text{Pt}$  daraus erklären will. In beiden Fällen verhält sich die dickere Schicht wie der negative Kettenpol, die freie Energie der Gewichtseinheit müsste in ihr grösser sein als in der dünnen Schicht. Ob Aenderungen der mechanischen Arbeitsfähigkeit von so enormer Grösse, wie sie zur Erklärung dieser Beobachtungen erforderlich wären, denkbar sind, scheint mir fraglich, und ich glaube, man wird auf die Analogie mit katalytischen Erscheinungen, welche ich früher betonte, zurückgreifen müssen.

6. Ich komme nochmals kurz auf die elastische Nachwirkung zurück. Man denke sich einen Draht fortwährend adiabatisch umhüllt. Dehnt man denselben, hält ihn dann längere Zeit auf constanter Spannung, sodass er elastische Nachwirkung annimmt, lässt nun die Spannung wieder auf

1) Oberbeck, Wied. Ann. 31. p. 337. 1887.

2) Braun, Wied. Ann. 17. p. 602. 1882.

die Anfangsspannung fallen und schliesslich bei dieser die elastische Nachwirkung wieder verschwinden, so hat der den Zustand des Körpers repräsentirende Punkt ( $p, v$ ) beinahe eine geschlossene Curve durchlaufen. Vollständig geschlossen ist sie aus dem folgenden Grunde nicht. Das System hat, wie eine graphische Darstellung zeigt, Arbeit consumirt (von aussen aufgenommen), folglich muss die Endtemperatur höher sein als die Anfangstemperatur. Auch wenn die elastische Nachwirkungsdeformation schon während des Wechsels der Spannungen eintritt, wird noch das gleiche gelten. Dies ist die Erklärung für die von Villari<sup>1)</sup> beobachtete Erscheinung, wonach Kautschuk nach raschem Ausziehen und Wiederabspannen eine Temperaturerhöhung zeigt. Bei seinen Versuchen war auch dauernde Deformation entstanden. Dass diese aber nicht der hauptsächlichste Grund für die Erscheinung ist, geht daraus hervor, dass eine rasche Wiederholung des An- und Abspannens, wo sich bald immer wieder — bis auf die Temperaturänderung — derselbe Anfangszustand einstellen wird, die Temperaturerhöhung wächst. — Auch Metalle, welche ja einen anderen thermischen Effect beim Ausziehen ergeben, müssen sich ebenso verhalten wie Kautschuk, d. h. sich erwärmen.

7. Im Vorstehenden ist immer die Annahme gemacht, dass die Aenderungen continuirlich erfolgen, und die Continuität ist in der bekannten Weise dadurch definirt worden, dass mit einer unendlich kleinen Aenderung der einen Variablen auch nur eine unendlich kleine Aenderung aller anderen verknüpft sei. Es fragt sich: innerhalb welcher Grenzen kann bei einem System von continuirlichen Aenderungen gesprochen werden, d. h. also auch, innerhalb welcher Grenzen sind obige Sätze anwendbar? Diese Frage tritt sehr häufig auf, und speciell in der mechanischen Wärmetheorie macht es sich oft geltend, dass z. B. mit einer sehr kleinen Temperaturänderung (die wir praktisch schon als mit einer in Formeln auftretenden unendlich kleinen unbedenklich identificirbar betrachten, weil sie an der Grenze des Messbaren

1) Villari, Pogg. Ann. 144. p. 274. 1872.

liegt) eine Aenderung einer anderen Variablen, z. B. des Druckes, verknüpft ist, welche wir in anderen Fällen nicht als dem unendlich kleinen hinreichend nahestehend ansehen (z. B. 1 Atmosphäre).

Was die Rechnung verlangt, ist lediglich das Folgende: Sei  $f(x, y) = z$  eine Function der Variablen  $x, y$ ; die notwendige und ausreichende Bedingung, um eine Aenderung  $dx$  als unendlich klein ansehen zu dürfen, ist die, dass:

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial f(x + dx, y)}{\partial y} \quad \text{und:} \quad \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial f(x + dx, y)}{\partial x}$$

ist. Dies ist aber stets in demjenigen Gebiete der Fall, in welchem mit einem für die gewünschte Genauigkeit ausreichenden Maasse die ganze Aenderung der Function als lineare Function der Aenderungen der Variablen dargestellt werden kann. — Wie weit dieses Gebiet reicht, hängt also ab 1) von dem speciellen Fall; 2) von der gewünschten Genauigkeit; z. B. würde für die Beziehungen einer adiabatischen Temperatur- und Druckänderung von Wasser bei  $0^\circ$  und einer verlangten Genauigkeit von 1 Proc., wenn das Gebiet rechtwinklig begrenzt werden soll, das Folgende gelten:

Es sei  $z = v$  (Volum);  $x = t$ ;  $y = p$  genommen.

a) Nach den von F. Kohlrausch aus den Messungen der verschiedenen Beobachter zusammengestellten Zahlen ist die Aenderung der Dichte:

$$\begin{aligned} \text{von } 0^\circ \text{ auf } 1^\circ &= 0,000\,05; \\ \text{„ } 1^\circ \text{ „ } 2^\circ &= 0,000\,04. \end{aligned}$$

Berechnet man hieraus eine Interpolationsgleichung zweiten Grades, so folgt: In der  $t$ -Axe geht das Gebiet von 0 bis  $0,11^\circ$  C.

b) Andererseits ist  $\partial v / \partial p = -mv$ . Setzt man  $m$  constant, so ergibt sich für 10 Atmosphären Druck eine Aenderung des Volums, welche von derjenigen, die sich berechnet, wenn man  $m$  als vom Druck abhängig einführt (unter Annahme linearer Abhängigkeit aus den Cailletet'schen Beobachtungen)<sup>1)</sup>, um weniger als 0,04 Proc. abweicht. Dass  $v$  von  $p$  abhängig ist, kommt nach den gestellten Bedingungen

1) Vgl. Wüllner, Lehrbuch. 4. Aufl. 1. p. 274 ff.

noch nicht in Betracht. Nach dieser Richtung wäre also eine Aenderung von 10 Atmosphären noch als unendlich klein anzusehen.

c) Es fragt sich noch, wie  $\partial^2 v / \partial t \partial p$  sich verhält, und ob nicht vielleicht durch seinen Werth eine Beschränkung des Gebietes eintritt. — Nach Grassi nimmt die Compressibilität des Wassers für Fortgang von  $0^\circ$  auf  $1,5^\circ$  ab um rund 2 Proc., daher für  $0,7^\circ$  um 1 Proc. Es tritt dadurch keine weitere Verengerung des Gebietes in der Richtung der Temperaturaxe ein.

Das Resultat wäre also, dass bei der verlangten Genauigkeit von 1 Proc. eine Temperaturzunahme von nur  $0,11^\circ \text{C.}$ , dagegen eine Druckzunahme von mindestens 10 Atmosphären als unendlich kleine Aenderungen betrachtet werden können. (Die Bedingung b) allein würde etwa 200 Atmosphären zulassen.)

Das Gebiet ändert sich von Fall zu Fall; für Quecksilber z. B. würde es in der Richtung der Temperaturaxe weit grösser sein, vielleicht dürften Aenderungen von mehreren Graden dort noch als unendlich klein betrachtet werden.

**X. Experimentaluntersuchung  
über das Refractionvermögen der Flüssigkeiten  
zwischen sehr entfernten Temperaturgrenzen;  
von E. Ketteler.<sup>1)</sup>**

(Hierzu Taf. III Fig. 3–6.)

**I. Methode und Apparat.**

1. Vorbemerkungen. Da die Versuche Wüllner's und Rühlmann's und dann insbesondere neuere Versuche der Herren Knops und Weegmann beweisen, dass die sämmtlichen einconstantigen Ausdrücke, welche man bisher für die Beziehung zwischen Brechungsexponent ( $n$ ) und Dich-

1) Vorgetragen in der phys. Section der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden 1887.

tigkeit ( $d$ ) aufgestellt hat, der Erfahrung nicht genügen, so habe ich bereits mehrfach<sup>1)</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass diejenigen optischen Theorien, welche innerhalb der ponderablen Medien ein Zusammenschwingen der Aether- und Körpertheilchen supponiren, die Aufstellung auch mehrconstantiger rationaler Ausdrücke ermöglichen. Schreibt man in der That:

$$\frac{n^2-1}{d}(1-\beta d) = M,$$

oder kürzer:

$$(I) \quad (n^2-1)(v-\beta) = M,$$

und versteht man unter  $v$  das Volumen, welches die (schwingungsfähige) ponderable Masseneinheit bei ihrer discreten Anordnung thatsächlich einnimmt, unter  $\beta$  das Volumen, welches dieselbe bei continuirlicher Raumerfüllung einnehmen würde, also unter  $(v-\beta)$  das entsprechende Volumen des intermolecularen Aethers, und bedeutet endlich  $M$  eine von der Constitution des Mediums abhängige Molecularfunction, so glaube ich behaupten zu dürfen, dass die vorstehende Form der Gleichung seitens der Vorstellungen, sowie sie der Reihe nach von den Herren Sellmeier, v. Helmholtz, Lommel und mir entwickelt sind, gleichermassen acceptirt werden kann. Die Divergenz dieser Auffassungen würde erst dann beginnen, wenn es sich darum handelt, die Molecularfunction  $M$  auch a priori zu begründen.

Während ferner andererseits die electromagnetische Lichttheorie bisher bei einem von Lorentz in Leiden in sie eingeführten, aus verwandten Betrachtungen schon früher von Lorenz in Kopenhagen abgeleiteten einconstantigen Ausdruck, welcher für die Bedingung:

$$\beta = \frac{1}{3}M$$

aus dem obigen zweiconstantigen hervorgeht, stehen geblieben ist, ersehe ich aus einer mir eben beim Abschluss dieser Arbeit zugehenden Abhandlung des Hrn. Kolářek<sup>2)</sup>, dass auch die electromagnetische Theorie auf die vorstehende

1) Ketteler, Theor. Optik. Braunschweig 1885. p. 103. Wied. Ann. 30. p. 285. 1887.

2) Kolářek, Wied. Ann. 32. p. 224. 1887.



Lorenz'sche Specialannahme:  $(\frac{1}{3}M - \beta) = 0$  verzichten zu können scheint, und dass thatsächlich Hrn. Koláček's Formel mit der unserigen identisch ist.

Aus dieser Formel zieht man zunächst für die beiden möglichen Extremfälle den folgenden Schluss. Werden die Volumina  $v$  und  $\beta$  einander gleich, sodass folglich kein intermolecularer Aether mehr vorhanden ist, so wird der Brechungsexponent unendlich gross, die entsprechende Fortpflanzungsgeschwindigkeit also Null. Ist dagegen — für den gasförmigen Aggregatzustand — die Dichtigkeit eine so geringe, dass das Eigenvolumen  $\beta$  der Gastheilchen gegen das scheinbare Volumen des Gases  $v$  vernachlässigt werden kann, so geht Gleichung (I) über in den Ausdruck für das sogenannte Newton'sche Brechungsvermögen:

$$(n^2 - 1)v = M = C,$$

worin  $C$  eine Constante bedeutet.

Bevor ich die gegenwärtige Untersuchung in Angriff nahm, hatte ich mich bereits durch eine eingehende Berechnung der Beobachtungen Rühlmann's an Wasser davon überzeugt, dass selbst die zweiconstantige Formel (I), solange man wenigstens  $M$  als eine Constante behandelt, der Erfahrung noch keineswegs in Strenge genügt. Ich hoffte daher anfangs,  $M$  durch eine nach hohen Potenzen von  $d (= 1/v)$  fortschreitende Reihe darstellen zu können, konnte indess über die Schwierigkeit, dass bekanntlich der Brechungsexponent des erkaltenden Wassers auch noch unterhalb der Temperatur des Dichtigkeitsmaximums fortwährend zunimmt, lange nicht fortkommen.

Und doch hat, wie ich meine, gerade diese Anomalie des Wassers für das weitere Verständniss den Schlüssel geboten. Denn geht aus ihr hervor, dass symmetrischen Aenderungen der Dichtigkeit unsymmetrische Aenderungen der Lichtgeschwindigkeit entsprechen können, so muss man schliessen, dass die Wärme nicht nur indirect durch Volumänderung, sondern auch direct durch moleculare Aenderung auf das durchgehende Licht einwirkt, und dass man folglich zu setzen habe:

$$M = f(t),$$

wo  $t$  die Temperatur bedeutet. Es sollte daher die Aufgabe der jetzigen Untersuchung sein, die Natur der hier ange deuteten Function zu ergründen und damit die Lehre vom Refractionsvermögen zu einem gewissen Abschluss zu bringen.

Ohne indess die gewonnenen Versuchsergebnisse schon hier in ihren Einzelheiten heranzuziehen, dürfte es meines Erachtens unschwer gelingen, die in Rede stehende Ergänzung der Gl. (I) auch auf deductivem Wege zu entwickeln. Thatsächlich ist die Grösse  $M$  für niedere Temperaturen grösser als für höhere, und wieder für den flüssigen Zustand ( $M_f$ ) grösser als für den gasförmigen Grenzzustand ( $M_g$ ), für den sie von der Temperatur unabhängig wird. Und da überhaupt die Differenz ( $M_f - M_g$ ) nur gering ist, so erscheint wohl die Annahme plausibel, dass die kleine Abnahme dieser Differenz, welche der kleinen Temperaturerhöhung  $dt$  entspricht, dargestellt werden möge durch die Differentialgleichung:

$$d(M_f - M_g) = -k(M_f - M_g) dt.$$

Man erhielte daraus durch Integration:

$$(II) \quad M = C(1 + ae^{-kt}),$$

und sind hierin  $a$  und  $k$  zwei experimentell zu ermittelnde neue Constanten, während wieder die Constante  $M_g$  des Gaszustandes durch den Buchstaben  $C$  ersetzt ist.

Combinirt man endlich die beiden Gleichungen (I) und (II), so repräsentirt sonach die Beziehung:

$$(III) \quad (n^2 - 1)(v - \beta) = C(1 + ae^{-kt})$$

das Gesetz des Refractionsvermögens des flüssigen Aggregatzustandes, soweit natürlich die in Betracht kommenden Dichtigkeitsänderungen durch Wärme und nicht etwa durch Druck oder andere Ursachen bewirkt werden.

Wirklich haben die weiter zu besprechenden Versuche, die sich allerdings vorläufig nur auf Wasser und Alkohol beziehen, dasselbe völlig bestätigt. Diese Flüssigkeiten, deren Brechungsindex auch für den Gaszustand bekannt ist, wurden von mir mittelst eines dazu eigens construirten neuen Apparates zwischen möglichst entfernten Temperaturgrenzen beobachtet.

2. Die Resultate von Knops und Weegmann. Bevor ich das dem Beobachtungsverfahren zu Grunde liegende Princip sowie die getroffene Einrichtung näher bespreche, mag daran erinnert werden, dass bis jetzt überhaupt erst wenige Substanzen und auch diese nur für ein Intervall von etwa 10—15° hinlänglich genau untersucht sind. Es ist daher dankbar anzuerkennen, dass kürzlich die Herren Knops<sup>1)</sup> und Weegmann<sup>2)</sup> im hiesigen physikalischen Institute eine Anzahl weiterer (von Hrn. Prof. Anschütz in Vorschlag gebrachter) Präparate zwischen theilweise erweiterten Temperaturgrenzen spectrometrisch wie pyknometrisch bestimmt haben. Hier mag es genügen, die von Hrn. Weegmann für die theilweise stark brechenden Substanzen beider Arbeiten einheitlich berechnete Tabelle (siehe p. 358), welche sich speciell auf die durch Formel (I) gegebene Abhängigkeit der Brechung von der Temperatur beziehen, einigermassen vollständig aufzunehmen.

Den sämmtlichen unten mitgetheilten Zahlen sind die Beobachtungen bei den beiden Temperaturen 15° und 30° zu Grunde gelegt. Vergleicht man dieselben mit meiner früheren Berechnung der Messungen Wüllner's<sup>3)</sup>, so haben die  $M$  und  $\beta$  nahezu gleiche Werthe wie dort. Wie wenig diese Bestimmungen der Lorenz'schen Formel genügen, ist von den Hrn. Verfassern direct gezeigt worden. Indirect ersieht man das nicht bloß aus der Grösse des in der Tabelle aufgeführten Coëfficienten ( $\frac{1}{3}M - \beta$ ), sondern namentlich auch aus dem Betrage  $x$  der Formel:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + x} \frac{1}{d} = M,$$

welcher durchweg grösser ist als 3 und sich sogar über den früher für Schwefelkohlenstoff gefundenen Werth 4,3 in zwei

1) Knops, Molecularrefraction der Isomeren Fumar-Maleinsäure, Mesacon-Citracon-Itaconsäure und des Thiophens. Inauguraldissertation. Bonn 1887.

2) Weegmann, Molecularrefraction einiger Bromverbindungen etc. Inauguraldissertation. Bonn 1888.

3) Vgl. Ketteler, Wied. Ann. 30. p. 285. 1887.

Fällen bis auf 4,8 erhebt<sup>1)</sup>, während er bekanntlich der Lorentz'schen Theorie zufolge überall gleich 2 sein sollte.

Beobachter: Knops	$M$	$\beta$	$\frac{1}{2} M - \beta$	$x$
Anilin . . . . .	1,081	0,255	0,105	3,230
Thiophen . . . . .	0,948	0,222	0,094	3,274
Fumarsäure-Aethyläther . . . . .	0,856	0,149	0,136	4,761
Maleinsäure-Methyläther . . . . .	0,762	0,156	0,098	3,878
Maleinsäure-Aethyläther . . . . .	0,796	0,190	0,075	3,763
Maleinsäure-Propyläther . . . . .	0,860	0,173	0,114	3,976
Mesaconsäure-Methyläther . . . . .	0,824	0,149	0,126	4,513
Mesaconsäure-Aethyläther . . . . .	0,873	0,155	0,136	4,795
Citraconsäure-Methyläther . . . . .	0,792	0,171	0,093	3,620
Citraconsäure-Aethyläther . . . . .	0,836	0,170	0,109	3,920
Citraconsäure-Anhydrid . . . . .	0,748	0,155	0,094	3,836
Itaconsäure-Aethyläther . . . . .	0,807	0,196	0,073	3,116

Beobachter: Weegmann	$M$	$\beta$	$\frac{1}{2} M - \beta$	$x$
Anilin . . . . .	1,115	0,232	0,139	3,796
Benzol . . . . .	1,085	0,263	0,099	3,126
Aethylen-Chlorid . . . . .	0,701	0,150	0,084	3,663
Aethyliden-Chlorid . . . . .	0,696	0,156	0,076	3,455
Aethylen-Bromid . . . . .	0,462	0,118	0,036	2,914
Aethyliden-Bromid . . . . .	0,483	0,109	0,052	3,451
Aethylen-Tetrabromid . . . . .	0,436	0,075	0,070	3,440
Acetyliden-Tetrabromid . . . . .	0,419	0,091	0,049	3,580
Acetylen-Dibromid . . . . .	0,478	0,102	0,056	3,661
Tribrom-Aethylen . . . . .	0,432	0,096	0,048	3,487
Vinyl-Tribromid . . . . .	0,437	0,098	0,048	3,454
Aethyl-Bromid . . . . .	0,560	0,138	0,049	3,073

Constatiren wir denn hiermit die fernere Unmöglichkeit dieser Theorie und wenden uns nunmehr zu den neuen Versuchen.

3. Princip des Beobachtungsverfahrens. Dass ich für die Zwecke meiner Arbeit von den vier möglichen Bestimmungsmethoden von Brechungsexponenten: der Interferentialmethode (Jamin und Lorenz), der mikroskopischen

<sup>1)</sup> Für die anscheinend etwas weniger sicher bestimmten Präparate Fumarsäure Propyläther und Itaconsäure-Methyläther ergaben sich sogar die Werthe  $x = 5,6$ , resp.  $x = 8,5$ .

(Bleekrode)<sup>1)</sup>, der spectrometrischen und der totalreflectometrischen, von vornherein auf die beiden ersteren Verzicht geleistet, bedarf wohl kaum der näheren Begründung. Wenn andererseits Rühlmann<sup>2)</sup> mittelst eines aus zwei grossen Kreisen zusammengestellten spectrometrischen Apparates die Brechungsindices des Wassers nur für niedere Temperaturen bis auf einige Einheiten der fünften Decimale, für mittlere und höhere aber bloss bis auf 1—1,5 Einheiten der vierten Decimale sicher gestellt hat, so scheint mir sein Verfahren praktisch doch etwas umständlich, und dürfte mit der erreichten Maximaltemperatur von etwa 95° wohl auch die ungefähre Grenze der Ausführbarkeit erreicht sein. Aber selbst theoretisch, soweit nämlich der Einfluss der das Hohlprisma umgebenden erhitzten Luft in Frage kommt, erscheint die Methode anfechtbar. Zwar wird sich bei Anwendung eines spitzen Prismas die zu beiden Seiten desselben zwischen Spalt und Fernrohr befindliche Luft in planparallele, folglich indifferente Schichten von continuirlich sich ändernder Dichte zerfallen lassen, doch kann man eine solche Auffassung bei sehr schräg einfallenden und austretenden Strahlen nur mehr als eine einigermassen willkürliche betrachten.<sup>3)</sup>

Ich habe mir daher die Aufgabe gestellt, einen Apparat zu construiren, welcher etwa zwischen den Grenzen von -30 bis +300° die Brechungsindices von Flüssigkeiten bei den genannten höchsten wie niedrigsten Temperaturen mit gleicher Leichtigkeit zu messen gestattet, wie bei gewöhnlicher Temperatur, und bei welchem ausserdem die Strahlen nahezu senkrecht durch planparallele Platten ein- und austreten. Diesen Bedingungen entspricht offenbar nur ein Refractometer mit Benutzung des Grenzwinkels der totalen Reflexion, wie denn überhaupt in neuester Zeit die sogenannten Totalreflectometer den kostspieligen und doch nur beschränkt

1) Bleekrode, Beibl. 9. p. 418. 1885. Derselbe gibt die Brechungsexponenten von verflüssigten Gasen nur auf drei Decimalen.

2) Rühlmann, Pogg. Ann. 132. p. 1 u. 177. 1867.

3) In ähnlicher Weise untersuchte Stefan (Wien. Ber. 62. (2) p. 223. 1871) die Brechung erhitzter fester Körper und v. Lang (Pogg. Ann. 153. p. 448. 1874) die der erhitzten Luft.

anwendbaren Spectrometern erfolgreiche Concurrenz bieten. Kürze halber bezeichnen wir die beiden in Betracht kommenden Hauptformen der Refractometer für Flüssigkeiten als die Kohlrausch'sche, wenn die austretenden Strahlen bei ihrem Durchgange eine Richtungsänderung erfahren, und als die E. Wiedemann-Trannin'sche, wenn eine solche ausgeschlossen ist. Bei der ersteren bedarf man für den hier vorgesetzten Zweck einer durch eine planparallele Glasplatte einseitig begrenzten Luftschicht, welche etwa in einer Kapsel mittelst einer der Platte und dem Austrittsfenster parallelen verticalen Drehaxe in die Flüssigkeit hineinragt und durch directes oder diffuses unter dem Grenzwinkel auffallendes divergirendes Licht beleuchtet wird. Besteht die Kapsel aus einem kurzen Stück Glasrohr mit durchsichtigen Seitenwänden, so ist auch streifender Einfall möglich. Bei der zweiten kommt eine zwischen zwei planparallelen Glasplatten befindliche, möglichst dünne planparallele Luftschicht zur Anwendung, sodass die Strahlen unter dem Grenzwinkel zugleich ein- und austreten. Jede dieser Anordnungen ist für das hier erstrebte Ziel gleich brauchbar, und richtet sich danach, wenn der die Flüssigkeit enthaltende Kessel undurchsichtig ist, nur die Lage des Beleuchtungsfensters.

Benutzt man homogenes Licht, so genügt für die Beobachtung ein senkrecht zum Austrittsfenster befestigtes, auf unendlich eingestelltes Fernrohr. Dasselbe gilt im Falle der dünnen Luftplatte (vgl. unten) auch dann noch, wenn die benutzte Lichtquelle, wie bei der gleichzeitigen Einführung von Lithium-, Natrium- und Thalliumsalz in denselben Brenner, eine gemischte ist, ohne dass dann also die Zuziehung eines Prismas erforderlich wird. Bei weissem Licht dagegen hat man nach dem Vorgange von Mach und Pulfrich das Ocular des Fernrohres durch ein geradsichtiges Spectroskop mit horizontalem Spalt zu ersetzen. Auch lässt sich im Falle der dünnen Luftplatte bei ungeändertem Fernrohr, wie E. Wiedemann<sup>1)</sup> und Trannin<sup>2)</sup> es thun, das einfallende Licht durch ein auf Seite des Beleuchtungsfensters aufge-

1) E. Wiedemann, Pogg. Ann. 158. p. 375. 1876.

2) Trannin, Pogg. Ann. 157. p. 302. 1876.

stelltes Spaltrohr mit spitzem Prisma in seinen homogenen Bestandtheilen parallel machen, indess halte ich hierbei diejenige Stellung des Prismas, bei welcher die Spectrallinien zur Drehaxe senkrecht stehen, für vortheilhafter, als die von jenen Physikern benutzte parallele.

Bei der bisher von mir construirten Form des Refractometers habe ich dem unabgelenkten Durchgang der Strahlen den Vorzug gegeben, weil nämlich erstens für die beiden symmetrischen Stellungen der Platte der Ort der Lichtquelle derselbe bleibt, weil zweitens Dispersionsbeobachtungen ohne Zuziehung eines Spectroskops in praktisch bequemer Weise ermöglicht werden, und weil auch drittens die Einstellung auf einen symmetrischen Interferenzstreifen sicherer erscheint, als auf die Grenze zwischen Hell und Dunkel.

4. Zur Theorie der E. Wiedemann-Trannin'schen Beleuchtung. — Ueber die Dicke der von ihnen angewandten Luftschicht haben die Urheber derselben keine Detailangabe gemacht. Hr. E. Wiedemann<sup>1)</sup> bemerkt, dass „bei zu geringer Dicke im Spectrum keine scharfe Grenze, sondern ein allmählicher Uebergang zwischen Hell und Dunkel sich zeige, dass dagegen bei zu grosser Dicke die stets sich zeigenden Interferenzstreifen so zahlreich und nahe bei einander auftreten, dass die Grenze verwaschen erscheine. Bei einer mittleren Dicke endlich, die sich durch Probiren mit verschiedenen dicken, zwischen die Glasplatten geschobenen Glimmerblättchen finden lasse, sei das Spectrum von einzelnen weit voneinander abstehenden Interferenzstreifen durchzogen, und die Grenze der Totalreflexion sei dann ganz scharf.“

Der vorstehenden Auffassung gegenüber<sup>2)</sup>, welche sich an die aus der Theorie der Farben dünner Blättchen bekannte, aber hier nicht ausreichende Gangunterschiedsformel anlehnt:

$$2d \cos r = \mu l,$$

worin  $d$  die Dicke der Platte,  $r$  der innere Brechungswinkel

1) E. Wiedemann, l. c. p. 378.

2) Eine von derselben abweichende Darstellung fand ich nach Abschluss dieser Materie auch bei v. Lang, welcher die Streifen im reflectirten Lichte beobachtet hat. Wien. Ber. 84. (2) p. 361. 1881.



und  $l$  die Wellenlänge — dürfte vielleicht folgende, etwas eingehende Darlegung nicht überflüssig sein. Man denke sich die dünne Platte als unendlich ausgedehnt im Inneren eines sie allseitig umgebenden optisch dichteren Mediums und gehe von der Gangunterschiedsformel zur vollständigen Intensitätsformel, aus welcher jene eben herfließt, zurück. Die Intensität des einfallenden Lichtes heisse  $J_e = 1$ , die des durchgehenden und reflectirten resp.  $J_d$ ,  $J_r$ . Man hat dann bekanntlich:

$$(1) \quad J_d = \frac{1}{1 + \frac{4\varrho^2}{(1 - \varrho^2)^2} \sin^2 \left( 2\pi \frac{d}{l} \cos r \right)}, \quad J_r = 1 - J_d,$$

unter  $\varrho$  den Schwächungscoefficienten der Spiegelung verstanden, sodass folglich, wenn  $e$  den Einfallswinkel im umgebenden Medium bedeutet,  $\varrho^2$  den einen oder anderen der beiden Werthe hat:

$$\varrho'^2 = \frac{\sin^2(r - e)}{\sin^2(r + e)}, \quad \varrho''^2 = \frac{\operatorname{tg}^2(r - e)}{\operatorname{tg}^2(r + e)},$$

je nachdem nämlich das einfallende polarisirt gedachte Licht in oder senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist.

Demnach gelten zunächst im durchgehenden Lichte für die Lichtmaxima die bekannten Beziehungen:

$$(2) \quad 2\pi \frac{d}{l} \cos r = (2\mu) \frac{\pi}{2}, \quad J_d = 1,$$

und für die dazwischenliegenden Minima:

$$(3) \quad 2\pi \frac{d}{l} \cos r = (2\mu + 1) \frac{\pi}{2}, \quad J_d = \left( \frac{1 - \varrho}{1 + \varrho} \right)^2.$$

Solange in der Nähe der senkrechten Incidenz  $e$ ,  $r$  und daher auch  $\varrho$  nur klein sind, solange ist der Helligkeitsunterschied zwischen Maximis und Minimis nur schwach, und die Interferenzstreifen erscheinen matt. Sie werden in dem Maasse lebhafter, als sich  $r$  dem Grenzwert 90° und damit  $\varrho$  dem Grenzwert 1 nähert.

Fixiren wir jetzt für die Nähe dieser Grenze die Lage der aufeinander folgenden Maxima. Wie hier sofort Gleichung (1) lehrt, sind die beiden Gleichungen (2) erfüllt für alle ganzzahligen Werthe von  $\mu$  mit einziger Ausnahme des der

strengen Grenze der Totalreflexion entsprechenden Werthes  $\mu = 0$ . Während nämlich für alle weiteren  $\mu$  der Factor  $4\varrho^2/(1-\varrho^2)^2$  einen, wenn auch geringen, so doch endlichen Werth hat, wird er für  $\mu = 0$  unendlich gross, und so erscheint denn  $J_d$  unter der unbestimmten Form:

$$r = 90^\circ, \quad J_d = \frac{1}{1 + \infty \cdot 0}.$$

Um den wirklichen Grenzwert der Intensität zu erhalten, genügt es, statt des kleinen Sinus des Phasenunterschiedes den ihm gleichen Bogen zu setzen und die Grösse:

$$\frac{4\varrho^2}{(1-\varrho^2)^2} \cos r$$

für die beiden Annahmen  $\varrho'$ , resp.  $\varrho''$  zu berechnen. So findet man:

$$J'_d = \frac{1}{1 + \pi^2 \frac{d^2}{l^2} \operatorname{ctg}^2 e} = \frac{1}{1 + \pi^2 \frac{d^2}{l^2} (r^2 - 1)}.$$

$$J''_d = \frac{1}{1 + \pi^2 \frac{d^2}{l^2} \sin^2 e \cos^2 e} = \frac{1}{1 + \pi^2 \frac{d^2}{l^2} \frac{r^2 - 1}{r^4}}.$$

wenn noch der relative Brechungsexponent  $\nu$  mittelst der Näherungsgleichung  $\nu = 1 : \sin e$  eingeführt wird. Ein weiter unten folgendes numerisches Beispiel wird zeigen, wie gering dieser Betrag selbst für recht dünne Luftschichten ausfällt.

Es sei jetzt  $n$  der absolute Brechungsindex der Flüssigkeit,  $n'$  der der dünnen Schicht, und  $\lambda$  die zugehörige Wellenlänge im dispersionsfreien Raume. Mit Benutzung der Beziehungen:

$$\frac{\sin e}{\sin r} = \frac{n'}{n} = \nu, \quad \frac{\lambda}{l} = n'$$

gibt dann die Bedingung (2) für die successiven Maxima die Gleichungen:

$$\frac{2d}{\lambda} \sqrt{n'^2 - n^2 \sin^2 e_1} = 1, \quad \frac{2d}{\lambda} \sqrt{n'^2 - n^2 \sin^2 e_2} = 2, \dots$$

Gleichungen, aus welchen sich  $d$  und  $n$  berechnen lassen, wenn ausser  $n'$  und  $\lambda$  noch  $e_1, e_2 \dots$  bekannt sind. Schreibt man schliesslich für den  $\mu$ ten hellen Streifen:

$$(4) \quad \frac{n'^2 - \mu^2 \frac{\lambda^2}{4d^2}}{\sin^2 e_\mu} = \frac{n'^2}{\sin^2 e_g} = n^2,$$

so ist damit die Incidenz  $e_\mu$  gewissermassen auf die Incidenz des Grenzwinkels  $e_g$  reducirt. Es ist dies die Fundamentalformel für die Wiedemann-Trannin'sche Beobachtungsweise.

Um die hier besprochenen Verhältnisse möglichst anschaulich zu machen, habe ich noch die Intensität des durchgehenden Lichtes unter der Annahme:

$$n' = 1, \quad l = \lambda, \quad n = 1,333, \quad \rho = \rho', \quad d = 0,01 \text{ mm}$$

für eine grössere Anzahl Incidenzen berechnet. In der folgenden Tabelle I enthält die erste Columnne die Einfallswinkel  $e$ , die zweite die zugehörigen Werte von  $J_d$  und die dritte diejenige Intensität  $(1 - \rho^2)$ , welche (wie bei der Beleuchtung von Kohlrausch und Pulfrich) dem directen Uebergang des Lichtes aus dem Medium  $n'$ ,  $r$  in das Medium  $n$ ,  $e$  entsprechen würde.

Tabelle I.

Intensitäten des durchgehenden Lichtes.

$e$	$J_d$	$1 - \rho^2$	$e$	$J_d$	$1 - \rho^2$
48° 34' 56"	0,0005	0	48° 32' 0"	0,011	0,162
50	0,0006	0,032	31 0	0,010	0,185
40	0,0008	0,052	30 0	0,027	0,204
30	0,001	0,066	29 0	0,097	0,221
20	0,002	0,077	28 20	0,791	0,232
0	0,005	0,094	11	1,000	0,235
33 40	0,020	0,109	0	0,733	0,237
23	0,120	0,120	27 40	0,260	0,242
18	0,649	0,123	26 20	0,042	0,260
15	1,000	0,125	24 0	0,029	0,288
10	0,450	0,128	. . .	. . .	. . .
0	0,096	0,133	. . .	. . .	. . .
32 45	0,032	0,141	17 17	1,000	0,350

Ueberblickt man die hiernach construirten Curven in Fig. 3, so steigt zunächst die Kohlrausch'sche Curve  $b$  der dritten und sechsten Columnne in dem dem genauen Grenzwinkel:

$$e_g = 48^\circ 34' 56''$$

entsprechenden Punkte mit scharfer Ecke an, nimmt während der folgenden ersten Minute rasch, von da ab langsamer zu, um schon in einem Abstände von 3 bis 4 Minuten von der Grenze sich nahezu dem Gesetze einer geraden Linie anzuschliessen.

Wesentlich anders verläuft die Intensität  $J_a$  der Wiedemann'schen Beleuchtung (Curve  $a$ ). Von dem im Grenzpunkte selbst anhebenden, aber verschwindend kleinen Werthe 0,000 45 an bleibt die Helligkeit noch während einer vollen Minute kaum merklich, steigt sodann mit grösster Geschwindigkeit bis zu einem ersten Maximum 1 für  $e = 48^\circ 33' 15''$  an, um sofort unter Bildung eines schmalen, nahezu symmetrischen Berges mit fast gleicher Geschwindigkeit wieder abzunehmen und für  $e = 48^\circ 31' 0''$  den Minimalwerth 0,010 zu erreichen. Von da ab hebt sich die Intensität in mässigerer Krümmung zu einem zweiten breiteren Maximum 1 für  $e = 48^\circ 28' 11''$ , um noch langsamer zu einem weiteren, aber weniger tief liegenden Minimum 0,029 herabzufallen. . . .

Kurz, dem ersten schmalen und scharfen Interferenzstreifen auf ganz dunklem Grunde folgt in immer grösseren Abständen eine Reihe weiterer Streifen, die merklich unsymmetrisch sind, und die fortwährend breiter und verwaschener werden, während gleichzeitig ihr Zwischenraum an Helligkeit zunimmt.

Wie sich hiernach die Erscheinung bei reflectirtem Lichte gestalten werde, ist wohl gleichfalls einleuchtend. Da  $J_r = 1 - J_a$ , so genügt es, durch die Ordinate 1,00 eine Horizontale zu ziehen; die Abstände der Curvenpunkte von dieser Geraden repräsentiren dann sofort die Werthe  $J_r$ .

Auch wird man schliesslich übersehen, wie gemäss Gleichung (1) bei Vergrösserung der Plattendicke die Streifen nicht blos näher aneinander rücken, sondern sich auch der Grenze der Totalreflexion continuirlich nähern. Lässt man hierbei freilich mit Hrn. Wiedemann die bisherige Vorstellung einer unendlich ausgedehnten Platte fallen, so wird diese Grenze zwar wohl noch im reflectirten Lichte, nicht aber mehr im durchgehenden Lichte erreicht werden.

5. Beschreibung des Refractometers.<sup>1)</sup> Da die bisher ausgeführte Construction wesentlich für Flüssigkeiten bestimmt ist, welche sich selbst in grösseren Quantitäten leicht rein beschaffen lassen, so sind die Abmessungen des Apparates entsprechend gross gewählt. Nichtsdestoweniger ist die eigentliche „Versuchsflüssigkeit“, welche sich in der Kammer *A* (Fig. 4 und 5) befindet, von der sie umgebenden „Erwärmungsflüssigkeit“, deren grosse Masse den Apparat gegen vorübergehende Temperaturschwankungen unempfindlich machen soll, im Raume *B* vollständig getrennt. Die Kammer *A* besteht aus einem etwa 95 mm langen, 60 mm breiten und 45 mm hohen viereckigen Kasten aus 4 mm dickem Messingblech, an welchen die beiden offenen Cylinder *C* und *D* angelöthet sind. Nach oben hat diese Kammer eine axiale längliche Oeffnung *a* zur Einführung des Wiedemann-Trannin'schen Plattensystems, sowie zwei kreisförmige *b* zum Einsenken von Thermometern *t*, und führen von diesen Oeffnungen entsprechend geformte Röhren (mit passendem Verschluss) nach aussen. Die Cylinder *C*, *D* sind an ihren inneren Seiten mittelst zwischengelegter weicher Metallringe (anfänglich aus Blei, später aus Zinn) durch Spiegelglasplatten *P*, *P*, welche durch die Schraubenringe *c*, *c'* und *d*, *d'* festgehalten werden, wasserdicht geschlossen. Um den beschriebenen Kasten *A* ist ein zweiter *B* von 120 mm Länge, 105 mm Breite und 95 mm Höhe herumgelöthet, welcher, wie erwähnt, die circa 600 ccm einnehmende Erwärmungsflüssigkeit enthält, und durch welchen die oben besprochenen drei Oeffnungsröhren lothdicht hindurchgehen. Auch der Raum *B* hat oben zwei Röhren (*C*), welche zum Füllen und Entleeren dienen und ebenso wie die vorgenannten bei hohen Temperaturen einen Theil der stark ausgedehnten Flüssigkeit aufzunehmen vermögen. Sämmtliche Löthstellen sind hart verlöthet; endlich sind die beiden Hohlräume *A* und *B* der grösseren Sauberkeit wegen im Innern vernickelt.

Der beschriebene Doppelkasten wird, wie aus der per-

1) Dasselbe ist von dem Mechaniker Max Wolz in Bonn hergestellt und durch denselben zu beziehen.

spectivischen Seitenansicht (Fig. 5) zu ersehen, durch vier 51 cm hohe Säulen *SS* aus 2 cm dickem Rundeisen, welche auf einer horizontalen, quadratischen eisernen Grundplatte *G* von 25 cm Seite befestigt und oben diagonalartig verbunden sind, in passender Höhe mittelst festzuschraubender Fortsätze *f* gehalten. Um denselben zu erwärmen, dient ein untergeschobener regulirbarer Finkener'scher Brenner *W*. Bezweckt man dagegen Abkühlung, so lässt sich ein weiterer (in der Zeichnung links angedeuteter) Kasten von schwarz gestrichenem Weissblech, der mit einer Kältemischung gefüllt wird, von unten her um ihn herumschieben. Dieser Kasten, mit Sand oder anderen schlechten Wärmeleitern gefüllt, würde sich natürlich auch bei höheren Temperaturen zur Verlangsamung der Abkühlung verwerthen lassen.

Was weiter den optischen Theil betrifft, so heisse das Fenster im Cylinder *D* das Beleuchtungsfenster, das in *E* das Beobachtungsfenster. Dem ersteren gegenüber steht in einiger Entfernung ein sogenannter monochromatischer Brenner *L* mit breiter, schlitzzartiger Oeffnung, am anderen befindet sich das Fernrohr *F*. Die im Kasten *A* befindliche dünne Luftplatte wird beiderseits begrenzt durch sorgfältig geschliffene planparallele Glasplatten von Rheinfelder und Härtel in München. Dieselben, 45 mm lang, 30 mm hoch und 5 mm dick, wurden zunächst durch in den Ecken eingeschobene dreieckige Glimmerblättchen von sphärometrisch gemessener Dicke ungefähr auf den gewünschten Abstand gebracht und dann ringsum auf den zu diesem Zwecke mit Facetten versehenen Rändern verkittet. Sofern die eingeschlossene Luft an den nicht unbeträchtlichen Temperaturänderungen Theil nimmt, so muss dafür gesorgt sein, dass dieselbe mit der äusseren Luft communicirt. Man erreichte das, indem man die Doppelplatte durch ein längeres capillares Glasrohr, dessen conisches Ende in eine eingeschliffene Höhlung derselben eingekittet war, mit der eigentlichen metallischen Drehaxe *g* verband. Diese letztere ist nämlich in ihrem unteren Theile ein Hohlcylinder von etwa 18 mm Durchmesser, in welchem das erwähnte Glasrohr mittelst der Correctionsschrauben *h* befestigt ist. Die Drehungen wurden

abgelesen an dem horizontalen Kreise *K*, welcher auf dem oberen Verbindungsstück der Säulen *SS* aufruhrt, und dessen hohle Sektoren ein Durchführen selbst der längeren Thermometer gestattete. Der Kreis von 13,5 cm Radius, in Drittelgrade getheilt, gibt mittelst des Nonius 20 Sekunden. Noch erwähne ich, dass zur Verhütung der Wärmeleitung von der Doppelplatte zum Kreise der metallische Hohlcyylinder nach Art der Einrichtung bei Petroleumlampen vielfach durchlöchert ist.

Die grösste Schwierigkeit machte das Verkitten der beiden Planparallelplatten miteinander und mit dem Glasrohr, und ich darf wohl sagen, dass die Beseitigung derselben erst nach Monaten gelungen ist. Es handelte sich um die Auffindung eines zähflüssigen Kittes, welcher bei Temperatur zwischen etwa  $-30^{\circ}$  und  $+300^{\circ}$  genügend am Glase haftet, dabei eine gleichartige, sich nicht blähende Masse bildet von regelmässiger Ausdehnung und womöglich für wässerige und alkoholische Flüssigkeiten brauchbar ist. Man entschied sich schliesslich für den bekannten Leinöl-Mennige-Kitt, welcher mit grösster Sorgfalt besonders hergestellt und nach dem Auftragen erst langsam und dann in heisser Luft getrocknet wurde. Da dieser Kitt zunächst nur in Wasser und Glycerin anwendbar ist, so gab man ihm für die anderen Flüssigkeiten — auf Grund einer Notiz der Beiblätter<sup>1)</sup> — einen mehrfach dünn aufgetragenen Ueberzug aus einem Gemisch von pulverisirtem Asbest und dickem Wasserglas.

Zur Beobachtung diente das Fernrohr *F* mit achromatischem Objectiv von nahezu 154 mm Brennweite. Dasselbe lässt sich in einer Röhre *E*, welche die geradlinige Fortsetzung bildet von dem das Austrittsfenster der Kammer *A* enthaltenden, oben besprochenen Cylinder *C* und mit demselben durch die Justirschrauben *k* verbunden ist, ein- und ausschieben. Und da auch der Cylinder *C* mit vielfachen Seitenöffnungen versehen ist, so behält das Objectiv nahezu die Zimmertemperatur. Da das zunächst angewandte Ocular von zehnmaliger Vergrösserung in Verbindung mit dem nur 20 Sekunden gebenden Kreise der erstrebten Genauigkeit hinder-

1) Beibl. 8. p. 324. 1884.



lich war, so ersetzte man dasselbe alsbald durch ein etwa 30mal vergrößerndes mit Mikrometervorrichtung. Von den beiden (verticalen) Parallelfäden derselben ist der eine beweglich, und kann die Grösse seiner Verschiebung an einer in 100 Theile getheilten Trommel *T* abgelesen werden. Im Folgenden werden wir diese mikrometrischen Messungen als die primären, die Ablesungen am Kreise aber nur als secundäre ansehen, welche gewisse Anfangs- oder Endpunkte liefern und überdies zur Controle dienen.

Da das Fernrohr in oben beschriebener Weise mit dem Austrittsfenster der Kammer *A* fest verbunden ist und zu demselben unter Anwendung eines Gauss'schen Oculars mittelst der Justirschrauben *k* ein für alle mal normal gestellt werden kann, so muss behufs Ausführbarkeit der mikrometrischen Methode noch verlangt werden, dass auch die Art der Verbindung zwischen der Kammer *A* und der die Luftplatte tragenden Axe *g* jede kleinste relative Drehung ausschliesse. Um hier ganz sicher zu gehen, wurden im Verlaufe der Arbeit die vier Säulen des Apparates, wie schon erwähnt, zu je zweien durch eiserne Bänder diagonalartig verbunden. Indess hatten sich früher auch ohne dieselben keinerlei Störungen bemerkbar gemacht.

6. Formeln für die Benutzung des Ocularmikrometers. Schreiben wir unter Beachtung, dass in der p. 364 abgeleiteten strengen Grundformel (4) der Quotient  $q = \lambda/2d$  eine sehr kleine Grösse ist, und dass  $n'$  als Brechungsindex der Luft nur wenig von der Einheit abweicht, diese Formel näherungsweise so:

$$(5) \quad \frac{1 - \frac{\mu^2}{2} q^2}{\sin e} = \frac{n}{n'} = \nu,$$

unter  $\nu$  den relativen Brechungsexponenten der Flüssigkeit gegen die Luft der Luftplatte verstanden, so lässt sie sich sofort auf zwei wenig verschiedene Zustände des Apparates in Anwendung bringen. Unterscheidet man dieselben als Zustände 1 und 2, so erhält man nach Vertauschung von  $\nu$  und  $\sin e$  durch Subtraction:

$$\frac{1 - \frac{\mu_1^2}{2} q_1^2}{\nu_1} - \frac{1 - \frac{\mu_2^2}{2} q_2^2}{\nu_2} = \sin e_1 - \sin e_2 = \cos e \Delta e,$$

wo  $\Delta e$  den Unterschied der beiden Winkel  $e_1$  und  $e_2$  bedeutet. Diese kleine Winkelgrösse  $\Delta e$  im Inneren der Flüssigkeit ist freilich der mikrometrischen Messung nicht zugänglich, wohl aber die ihr entsprechende  $\Delta E$  in der umgebenden äusseren Luft. Ist nämlich  $\nu'$  der Brechungsexponent der Flüssigkeit gegen letztere, so ergibt die Variation des Brechungsgesetzes:

$$\sin E = \nu' \sin e$$

zwischen den zusammengehörigen Incrementen die Beziehung:

$$\cos E \Delta E = \nu' \cos e \Delta e + \sin e \Delta \nu'.$$

Bei nahezu normaler Incidenz und bei Vernachlässigung kleiner Grössen höherer Ordnung kommt dafür einfacher:

$$\Delta e = \frac{\Delta E}{\nu'}.$$

Dies in vorstehende Gleichung eingeführt, gibt innerhalb derselben Genauigkeitsgrenzen:

$$(6) \quad \nu_2 - \nu_1 = \nu \cos e \Delta E + \frac{1}{2} (\mu_1^2 q_1^2 - \mu_2^2 q_2^2) \nu.$$

Und wenn schliesslich das rechts vorkommende  $e$  näherungsweise mit dem Grenzwinkel identificirt und in  $\nu$  ausgedrückt wird, so lässt sich darin noch substituieren:

$$\nu \cos e = \sqrt{\nu^2 - 1}.$$

Die Gleichung (6) gestattet praktisch folgende dreifache Anwendung.

a. Setzt man unter Constanterhaltung der Farbe und Dichtigkeit  $\nu_1 = \nu_2$ ,  $q_1 = q_2$ , bezieht also den Winkel  $\Delta E$  auf die Entfernung zweier Interferenzstreifen  $\mu_1$  und  $\mu_2$ , so erhält man:

$$(7) \quad \frac{1}{2} (\mu_2^2 - \mu_1^2) q^2 = \cos e \Delta E$$

und vermöge der Bedeutung von  $q$ :

$$(7b) \quad 2d = \lambda \sqrt{\frac{\mu_2^2 - \mu_1^2}{2 \cos e \Delta E}}.$$

Mittelst dieser Gleichung berechnet sich die Plattendicke  $d$ , wenn die Wellenlänge  $\lambda$  bekannt ist.

b. Setzen wir jetzt unter Constanterhaltung der Dichtigkeit diese Plattendicke als bekannt voraus und beziehen für zwei Farben  $\lambda_1 (q_1)$  und  $\lambda_2 (q_2)$ , die im Spectrum noch hinlänglich nahe liegen, um die Grösse:

$$\sin e \Delta v = e(v_2 - v_1)$$

vernachlässigen zu können, den Winkel  $\Delta E$  auf den Abstand zweier (verschiedenfarbiger) Interferenzstreifen von der gleichen Ordnungszahl  $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ , so gibt Gleichung (6) den Unterschied der bezüglichen Brechungsindices. Beispielsweise wird für  $\mu = 1$ :

$$(8) \quad v_2 - v_1 = \sqrt{v^2 - 1} \Delta E + \frac{1}{2}(q_1^2 - q_2^2) v.$$

c. Wird endlich unter Constanterhaltung der Farbe ( $q_1 = q_2$ ) ausschliesslich die Dichte variiert, und bedeutet sonach  $\Delta E$  die hierdurch bewirkte Verschiebung eines und desselben Interferenzstreifens, so erhält man die entsprechende Aenderung des Brechungsindex mittelst der kurzen und bequemen Form:

$$(9) \quad \Delta v = v_2 - v_1 = \sqrt{v^2 - 1} \cdot \Delta E.$$

In allen diesen Formeln braucht natürlich  $v$ , resp.  $e$  nur näherungsweise bekannt zu sein.

## II. Die vorgängigen Messungen.

7. Bestimmung des Winkelwerthes der Trommeltheile. Wiewohl es wünschenswerth gewesen wäre, die Angaben des Mikrometers mit denen eines grösseren genauen Theilkreises zu vergleichen, so habe ich mich aus zufälligen äusseren Gründen vorläufig darauf beschränken müssen, diese Untersuchung mittelst des am Apparate selbst befindlichen, nur 20 Secunden gebenden Kreises auszuführen.

Nachdem das Refractometer in weiter unten zu besprechender Weise orientirt und mit destillirtem Wasser gefüllt war, wurde die Mikrometertrommel, deren Nullstellung in der ungefähren Mitte des Gesichtsfeldes lag, durch zehnmalige Umdrehung auf den Theilstrich + 1000 gestellt. Der bewegliche Verticalfaden, welcher dadurch bis hart an die Grenze des Gesichtsfeldes herangerückt war, wurde sodann bei Natriumbeleuchtung durch passende Drehung der Luftplatte mit

dem ersten Interferenzstreifen zur Deckung gebracht. Nachdem auch diese Ausgangsstellung des Nonius abgelesen, drehte man die Mikrometertrommel um je 100 Theile zurück und rückte mit der Luftplatte jedesmal soviel nach, bis wieder die Coincidenz von Faden und Lichtlinie erzielt war. Die so einander entsprechenden Stellungen von Trommel und Nonius bilden eine Tabelle, die ich in abgekürzter Form hier wiedergebe.

Tabelle II.  
Winkelwerth der Trommeltheile.

Trommel	Nonius	$\Delta_{100}$
+ 1000	305° 21' 20"	3' 20"
800	14 40	3 30
600	7 40	3 30
400	305 0 40	3 20
200	304 54 0	3 40
- 200	40 0	3 30
- 400	33 0	3 30
- 600	26 0	3 30
- 800	304 19 0	

In der letzten Columne derselben steht der Drehungswinkel, welcher einer Fadenanschiebung um je 100 Trommeltheile entspricht, und den wir früherer Bezeichnung zufolge als  $\Delta e_{100}$  vermerken wollen. Als Mittelwerth für die Verschiebung pro Trommeltheil ergibt sich hieraus der Werth  $\Delta e_1 = 2,078''$ . Multiplicirt man denselben mit dem für die Versuchstemperatur von  $17^\circ \text{C.}$  geltenden Brechungsexponenten des Wassers (nahezu  $n_N = 1,333$ ), so erhält man nach p. 370 den einem Trommeltheil entsprechenden äusseren Winkel  $\Delta E_1 = 2,771''$ , welcher nicht mehr wie  $\Delta e_1$  von der Natur der Versuchsflüssigkeit, sondern nur noch von den dioptrischen Verhältnissen des Fernrohrs abhängt.

Eine ähnliche weitere Berechnung ergab eine etwas kleinere Zahl; ich habe sie schliesslich auf den bequemen Werth:

$$\Delta E_1 = 2,75'' = \frac{11}{4}''$$

abgerundet. Demnach würde das ganze Gesichtsfeld auf etwa 2100 Trommeltheilen einen Gesamtwinkel  $E = 1^\circ 36'$  umfassen. Schätzt man den bei dieser Abmessung begangenen Fehler auf etwa  $30''$ , und beachtet man, dass den Versuchen

zufolge bei der Erwärmung des Wassers um  $100^{\circ}$  und bei der Erwärmung des Alkohols um  $80^{\circ}$  die totale Verschiebung der Interferenzstreifen ungefähr den vorstehenden Betrag erreicht, so mag der Einfluss des erwähnten (fortan als constant auftretenden) Fehlers für die Resultate selbst als irrelevant gelten. Innerhalb dieses Bereiches werden dann aber die einzelnen zufälligen Fehler auf einige Secunden herabgedrückt, sodass also die mikrometrische Methode die beiden Vorzüge grösserer Bequemlichkeit und grösserer Stetigkeit in sich vereinigt.

Wie eine frühere Untersuchung<sup>1)</sup> des benutzten Mikrometers ergeben hat, entspricht einer Drehung um 1 Trommeltheil eine absolute Verschiebung von 0,00205 mm. Heisst daher  $r$  die Focaldistanz des Fernrohrobjectivs, so hat man zu ihrer Ermittlung die Gleichung:

$$0,00205 = r \cdot 2,75''$$

und findet daraus:  $r = 153,8$  mm.

8. Bestimmung der Dicke der Luftplatte. Um zunächst zu zeigen, wie die hier ausgeführten Messungen die allgemeinen Gesetze der Farben dünner Blättchen befriedigen, beziehe man für homogene Beleuchtung die Gleichung (7) zunächst auf den Abstand  $\Delta_{I,II}$  des ersten ( $\mu_1 = 1$ ) und des zweiten ( $\mu_2 = 2$ ) Streifens, sodann auf den Abstand  $\Delta_{II,III}$  des zweiten ( $\mu_1 = 2$ ) und dritten ( $\mu_2 = 3$ ) Streifens u. s. f. Es gilt dann das bekannte Gesetz der ungeraden Zahlen:

$$\Delta_{I,II} : \Delta_{II,III} : \Delta_{III,IV} = 3 : 5 : 7,$$

wo die Reihe rechts mit 3 (nicht mit 1) beginnt, und wo hier unter  $\Delta$  sowohl  $\Delta e$  wie  $\Delta E$  verstanden werden darf.

In der That ergaben die Ablesungen am Kreise bei Natriumlicht und Wasserfüllung und unter Benutzung der Platte  $A$  (vgl. u.) die respectiven folgenden Winkel  $e$ :

Tabelle III<sub>a</sub>. Streifenabstände.

	$e$	$\Delta e$
I	48° 35' 0"	3'
II	48 32 0	5
III	48 27 0	7
IV	48 20 0	

1) Ketteler, Theor. Optik. p. 491.

deren Differenzen  $\Delta$  infolge eines glücklichen Zufalles mit den theoretischen geradezu identisch sind.

Als sodann der bewegliche Faden des Mikrometers successive auf die vier ersten Maxima eingestellt wurde, ergaben sich bei drei-, resp. viermaliger Wiederholung die folgenden Stellungen der Trommel:

Tabelle III<sub>b</sub>. Streifenabstände.

$T_I$	$T_{II}$	$T_{III}$	$T_{IV}$
55,7	149,3	282,7	481,5
56,0	144,6	286,4	483,5
56,2	142,0	287,1	486,8
—	141,1	288,0	487,5
$M = 55,96$	142,90	286,05	484,82

Demnach verhalten sich die durch Subtraction der Mittelwerthe  $M$  zu gewinnenden Abstände  $\Delta e$  wie:

$$\begin{aligned} \Delta_{I, II} : \Delta_{I, III} : \Delta_{I, IV} &= 87,0 : 143,1 : 198,8 \\ &= 3,06 : 5,04 : 7,00 \\ &= 2' 59'' : 4' 55'' : 6' 49'', \end{aligned}$$

während sie sich der obigen (Näherungs-)Formel nach verhalten sollten wie:

$$3 : 5 : 7 = 2' 57'' : 4' 55'' : 6' 53''.$$

Was nun die Ermittlung der Plattendicke betrifft, so kamen während des Verlaufes der Untersuchung drei verschiedene Luftplatten zur Anwendung, die als  $A$ ,  $B$ ,  $C$  unterschieden werden sollen.

Platte  $A$  diente zu den Versuchen mit Wasser. Sie erhielt erst nach Beendigung derselben den erwähnten Asbest-Wasserglas-Ueberzug, doch sprang letzterer beim Erwärmen in Alkohol ab, und wurde dadurch eine Umkittung nöthig. Bei dieser Platte waren die Intensitäten so glücklich vertheilt, dass die ersten Maxima von Lithium, Natrium und Thallium in vollster Schärfe neben einander sichtbar waren, also von den weiteren Maximis nicht überdeckt wurden.

Platte  $B$  war am vollkommensten als genau planparallele Schicht gelungen; sie zeigte namentlich bei homogener Beleuchtung alle Details der theoretischen Intensitätscurven

(Fig. 3), und hob sich insbesondere der Lichteffect innerhalb der beiden Wendepunkte der einzelnen Maxima von dem schwächeren äusseren Raume prächtig ab. Leider verunglückte diese Platte, als eben ihre Dicke gemessen war.

Mit Platte *C* endlich sind die Versuche für Alkohol ausgeführt worden. Sie war die am wenigsten vollkommene, und fiel zudem das zweite rothe Maximum theilweise auf das erste gelbe.

Zur Bestimmung der Dicke der Platte *A* wurden alle vier, je bei Lithium-, Natrium- und Thalliumlicht beobachteten Maxima herangezogen. Und zwar führte man beispielsweise für Natriumlicht die in Secunden als  $\Delta E$  ausgedrückten Differenzen der schon oben aufgeführten Trommeltheile:

$T_{II} - T_I = 87,0$ ,  $T_{III} - T_I = 230,1$ ,  $T_{IV} - T_I = 428,9$   
in Gleichung (7<sub>b</sub>) ein, sodass sich diese dann einfacher schreibt:

$$2d = \lambda \sqrt{\frac{\mu^2 - 1}{2 \cos e \Delta E}}.$$

Setzt man jetzt noch früheren Versuchen entsprechend<sup>1)</sup>:

$$\lambda_L = 0,67077 \mu, \quad \lambda_N = 0,58897 \mu, \quad \lambda_T = 0,53504 \mu,$$

so gibt die folgende Tabelle alle zur Ausrechnung erforderlichen Daten:

Tabelle IV.

Dicke der Luftplatte *A*.

	$e_L = 48^\circ 41'$		$e_N = 48^\circ 35'$		$e_T = 48^\circ 29'$	
	$\Delta E_L$	$d_L$	$\Delta E_N$	$d_N$	$\Delta E_T$	$d_T$
II - I	5' 16"	0,012 91	3' 59"	0,013 02	3' 20"	0,012 92
III - I	13 41	0,013 08	10 33	0,013 07	8 51	0,012 95
IV - I	25 29	0,013 12	19 39	0,013 11	16 49	0,012 86
	Mittel = 0,013 04			0,013 07		0,012 91

Da die Heranziehung des dritten und vierten Maximums selbstverständlich ein sehr homogenes Licht voraussetzt, andererseits aber die für diese ersten Messungen benutzten Salze an Reinheit zu wünschen übrig liessen, so suchte man sich durch Einschaltung farbiger Gläser zu helfen. Nichts-

1) Ketteler, Theor. Optik. p. 483.



destoweniger sind die drei aufgeführten Mittelwerthe der  $d$  befriedigend constant. Das Generalmittel beträgt:

$$d = 0,01300 \text{ mm},$$

und berechnet man mittelst desselben die in der für die ersten Maxima geltenden Formel:

$$\frac{1 - \frac{1}{2}q^2}{\sin e} = v$$

vorkommende Correctionsgrösse  $\frac{1}{2}q^2 = \frac{1}{2}(\lambda/2d)^2$ , so erhält man:

$$\frac{1}{2}q_L^2 = 0,000333, \quad \frac{1}{2}q_N^2 = 0,000256, \quad \frac{1}{2}q_T^2 = 0,000212.$$

Bezüglich der Dicken der beiden weiteren Platten  $B$  und  $C$  begnügte man sich mit der Beobachtung der ersten und zweiten Maxima. Da während derselben das Refractometer mit Alkohol gefüllt war, so haben auch die Winkel  $e$  andere Werthe. Die Versuchsergebnisse enthält die folgende

Tabelle V.  
Dicken der Platten  $B$  und  $C$ .

Platte	$e_L = 47^\circ 19'$		$e_N = 47^\circ 14'$		$e_T = 47^\circ 9'$	
	$\Delta E_L$	$d_L$	$\Delta E_N$	$d_N$	$\Delta E_T$	$d_T$
$B$	14' 49"	<sup>mm</sup> 0,007597	11' 27"	<sup>mm</sup> 0,007583	9' 23"	<sup>mm</sup> 0,007604
$C$	9 25	0,00953	7 41	0,00925	6 2	0,00948

Für Platte  $B$  ist das Mittel aus den sehr gut übereinstimmenden Einzelwerthen:

$$d = 0,007595 \text{ mm}$$

mit den Correctionsgrössen:

$$\frac{1}{2}q_L^2 = 0,000974, \quad \frac{1}{2}q_N^2 = 0,000751, \quad \frac{1}{2}q_T^2 = 0,000620.$$

Platte  $C$ , deren Dicke:

$$d = 0,00942 \text{ mm}$$

zwischen denen der Platten  $A$  und  $B$  liegt, gibt die erheblich kleineren Werthe:

$$\frac{1}{2}q_L^2 = 0,000633, \quad \frac{1}{2}q_N^2 = 0,000488, \quad \frac{1}{2}q_T^2 = 0,000403.$$

Aus dieser Darlegung geht hervor, dass sich der Einfluss, welchen die Plattendicke auf die refractometrischen Messungen ausübt, bequem und sicher in Rechnung bringen lässt, und dass sich derselbe bei noch weiterer Zunahme der Dicke rasch verkleinert. Sofern übrigens für die weiteren

Versuche ein Temperaturintervall von mehr als 300° in Aussicht genommen ist, so lässt sich noch die Frage stellen, ob nicht die Ausdehnung der die Luftplatte begrenzenden Kittschicht die obigen Correctionsglieder mit der Temperatur veränderlich mache. Nun ist zwar das thermische Verhalten des erhitzten Mennige-Leinöl-Kittes nicht näher bekannt, indess ergibt eine einfache Rechnung, dass, wenn man diesem Kitt selbst den stärksten aller bekannten Ausdehnungscoefficienten, den des Zinks ( $\frac{1}{310}$  pro 100°) zulegen wollte, die Dicke der Platte *A* bei einer Erwärmung um 340° von 0,00130 nur auf 0,00131 wachsen, und dass somit das Correctionsglied für Natriumlicht von 0,000 256 nur auf 0,000 253 sinken würde.

Da schliesslich die erste Ausführung dieser Verkittung technische Schwierigkeiten bot, so begreift sich, dass die optische Bestimmung der Plattendicke *A* einen ungefähr doppelt so grossen Werth ergab, wie die sphärometrische Messung der eingeschobenen Glimmerblättchen. Schon bei Platte *B* war die Uebereinstimmung eine so gute, dass optische und sphärometrische Dicke sich verhielten wie 76:86. Wenn dabei auffallender Weise letztere die grössere war, so darf man bei der zufälligen Kleinheit der in den äussersten Ecken der planparallelen Glasplatten aufliegenden Glimmerblättchen wohl vermuthen, dass die inneren Flächen dieser Glasplatten, wenigstens an den Rändern schwach convex seien. Wie man also sieht, ist die sichere Herstellung eines vorgeschriebenen guten Wiedemann-Trannin'schen Plattensystems vorderhand noch ziemlich schwierig.

9. Weitere Correctionen. — Da die refractometrische Messung zunächst nur den relativen Brechungsexponenten  $\nu$  zwischen Flüssigkeit und Luft gibt, die letztere aber an allen Temperaturänderungen der ersteren Theil nimmt, so hat man  $\nu$  auf den leeren Raum zu reduciren. Es geschieht das mittelst der Gleichung:

$$n = \nu \cdot n',$$

wo  $n$ , wie auf p. 363, der charakteristische, absolute Brechungsindex der Flüssigkeit ist, und  $n'$  zufolge Ausdruck:

$$n' = 1 + \frac{0,000\ 292}{1 + 0,003\ 665 \cdot t} \frac{p}{760}$$

den für die Temperatur  $t$  und den Barometerstand  $p$  geltenden Brechungsindex der Luft bedeutet.<sup>1)</sup> Sieht man von den Aenderungen des letzteren ab, so genügt schon der Ausdruck:

$$n = v + \frac{0,000\ 292}{1 + 0,003\ 665 \cdot t} v = v + f v,$$

und darf in demselben als Factor von  $f$  irgend ein constanter Mittelwerth des Brechungsexponenten  $v$  benutzt werden. Ich habe die Zahlen  $n' = 1 + f$  und die Logarithmen  $\log f$  zwischen  $-30$  und  $+300^\circ$  von  $10$  zu  $10^\circ$  berechnet und will, um anderen die gleiche Mühe zu ersparen, auch diese Tabelle mittheilen.

Tabelle VI.

Brechung der Luft.

$t$	$n' = 1 + f$	$\log f$	$t$	$n' = 1 + f$	$\log f$
$-30^\circ$	1,000 328 1	0,51604 -4	140 <sup>o</sup>	1,000 193 0	0,28551 -4
-20	315 2	0,49849	150	188 4	0,27510
-10	303 1	0,48162	160	184 1	0,26497
0	292 0	0,46538	170	179 9	0,25503
+10	281 7	0,44973	180	175 9	0,24535
20	272 0	0,43466	190	172 1	0,23585
30	263 1	0,42006	200	168 5	0,22658
40	254 7	0,40597	210	165 0	0,21748
50	246 8	0,39240	220	161 7	0,20859
60	239 4	0,37906	230	158 4	0,19985
70	232 4	0,36618	240	155 4	0,19131
80	225 8	0,35372	250	152 4	0,18292
90	219 6	0,34163	260	149 5	0,17470
100	213 7	0,32980	270	146 8	0,16661
110	208 1	0,31826	280	144 1	0,15870
120	202 8	0,30780	290	141 6	0,15090
130	1,000 197 8	0,29615 -4	300	1,000 139 1	0,14326 -4

Zur Bestimmung der Temperatur der Flüssigkeit dienten zwei Thermometer von Geissler-Müller, die beide in Zehntelgrade getheilt waren. Das eine, ein sogenanntes Normalthermometer, reichte von 0 bis  $100^\circ$ , das andere, (aus Jenaer Glas) eigens für die Untersuchung angefertigt, von

1) Vgl. hierüber auch Ketteler, Theor. Optik. p. 481. u. Wied. Ann. 30. p. 287. 1887, sowie Chappuis u. Rivière, Compt. rend. 103. p. 37. 1886.

–25 bis +25°, und stimmten beide in ihren Angaben gut überein. Selbstverständlich wurden die abgelesenen Temperaturen in Beziehung auf den herausragenden Faden corrigirt; für Temperaturen oberhalb Null findet man eine hierzu brauchbare Tabelle bei Landolt-Börnstein.<sup>1)</sup> Hiernach wende ich mich zu den eigentlichen Versuchen.

### III. Das Refractionsvermögen des Wassers.

10. Orientirung des Apparates und Versuchsvorgang. — Nachdem das Refractometer mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, wird unter Anwendung eines Gauss'schen Ocularspiegels zunächst das Fernrohr normal gestellt zum Beobachtungsfenster. Alsdann wird der ganze Doppelkasten mit dem daran festsitzenden Fernrohr zwischen den Kreis und Drehaxe tragenden Säulen so lange verstellt, und wird gleichzeitig an den Correctionsschrauben der Axe so lange gearbeitet, bis auch die Spiegelbilder der Doppelplatte in deren beiden um 180° verschiedenen Stellungen mit dem Fadenkreuz coincidiren. Ueberlässt man der möglichen elastischen Nachwirkung wegen den Apparat einige Zeit sich selber, und bedarf derselbe dann keiner Nachcorrection mehr, so ist er zum Gebrauch vorgerichtet.

Bezüglich der zu erzielenden Temperaturänderungen ist zu beachten, dass nur dasjenige relativ kleine Parallelepiped der Versuchsflüssigkeit, dessen Diagonalfäche die Luftplatte bildet, in seiner ganzen Masse isotherm zu werden braucht, und dass die grosse, im Doppelkasten vorhandene Flüssigkeitsmenge dieses central gelegene Parallelepiped gegen vorübergehende Schwankungen einigermassen träge macht.

Wie schon erwähnt, wurden die Erwärmungen in vollkommen befriedigender Weise (und zwar unter Verzichtleistung auf einen Rührer) von unten her mittelst des vortrefflichen Finkener'schen Brenners bewirkt. Man beobachtete dann nach der sogenannten Methode der Maxima, d. h. man regulirte die Flamme so, dass für die je gewollte Temperatur ein

1) Landolt u. Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen. Berlin 1883. p. 173.

leichtes Maximum entstand. — Wurde dagegen zum Zwecke der Abkühlung der p. 367 erwähnte, mit einer Kältemischung gefüllte Blechkasten um den Flüssigkeitsbehälter herumgelegt, und dadurch eine gegen die Zimmerluft höchstens  $20^{\circ}$  betragende Temperaturdifferenz zuwege gebracht, so war die allmähliche Wiedererwärmung langsam genug, um continuirlich beobachten zu können.

Schliesslich mag bei diesem Anlass noch bemerkt werden, dass bei der getroffenen Einrichtung thatsächlich weder Fernrohr noch Theilkreis in nennenswerther Weise an der Erwärmung oder Erkaltung theilnehmen, und dass überdies ein etwa davon herrührender, störender Einfluss auf die Orientirung durch die allseitige Symmetrie der Apparatheile möglichst reducirt erscheint.

Gesetzt, solche Störungen wären in merklichem Grade vorhanden, so würde man dieselben mit E. Wiedemann und F. Kohlrausch dadurch eliminiren, dass man in bekannter Weise für jede zu untersuchende Temperatur die Beobachtung doppelsinnig ausführt, also den hierzu seitens der Luftplatte erforderlichen Drehungswinkel  $2e$  direct am Kreise abliest. Würde dagegen die relative Lage der Apparatheile sich als wirklich constant nachweisen lassen, so hätte das beschriebene Refractometer z. B. vor dem Kohlrausch'schen den grossen Vorzug an Bequemlichkeit und Zeitgewinn, dass sich mit ihm einsinnig arbeiten liesse. Es würde dann eben genügen, den Incidenzwinkel Null, sei es mittelst des Gauss'schen Ocularspiegels oder mittelst einzelner doppelsinniger Beobachtungen ein für allemal festzustellen, und es brauchte die Luftplatte mit Kreisnonius entweder nur mehr um die Zuwächse  $\Delta e$  gedreht zu werden, oder aber man würde sie ganz an ihrem Orte belassen, dann aber die entsprechende Incremente  $\Delta E$  mittelst des beweglichen Ocularfadens verfolgen.

Um nun nicht blos den Beweis für die thatsächliche Ausführbarkeit der letztgenannten Methoden, sondern auch zugleich ein Urtheil bezüglich der Leistungsfähigkeit der einsinnigen Mikrometer- und der doppelsinnigen Kreisablesung zu gewinnen, habe ich eine Versuchsreihe an Wasser auf

beiderlei Weise durchgeführt. Als dann die beiden so erhaltenen Systeme von Brechungsexponenten graphisch construirt wurden, zeigten in der That beide Curven den gleichen Verlauf, indess erschien begreiflicher Weise die mikrometrisch gewonnene als die bei weitem stetigere.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

## XI. Bestimmung der Wellenlänge Fraunhofer'scher Linien; von Ferdinand Kurlbaum.

(Hierzu Taf. II Fig. 1—2.)

(Fortsetzung von p. 193.)

### II. Die Messung der Ablenkungswinkel.

Wir kommen nun zur zweiten Aufgabe, zur Messung der Beugungswinkel. Das benutzte Spectrometer ist in der optischen Werkstatt von Schmidt und Haensch hergestellt, es besitzt folgende Construction.

An seinem Fussgestell ist eine solide Messingsäule angeschraubt, diese trägt eine horizontale Hülse, welcher durch Zug- und Druckschrauben geringe Neigungen gegeben werden können. In der Hülse ruht der achromatische Collimator, er hat eine Objectivöffnung von 25 mm und eine Brennweite von 26,6 cm. Dem gut gearbeiteten Spalt können durch eine Mikrometerschraube beliebige Breiten gegeben werden.

Das Fussgestell ist in seiner Mitte durchbrochen und nimmt eine drehbare Axe auf, mit welcher der Theilkreis fest verbunden ist. Die Theilung des Kreises ist in vorzüglicher Weise von Wanschaff ausgeführt. Der Kreis besitzt einen Durchmesser von 165 mm und ist von 10 zu 10 Minuten getheilt. Die Ablesung erfolgt durch zwei um 180° auseinander liegende Nonien. Die Nonien sind zum Ablesen von 10 Secunden getheilt, doch lässt sich genauer schätzen.

Die drehbare Axe läuft nach oben in einen Zapfen aus,

auf ihn ist ein Hohlcyylinder aufgeschliffen, welcher das durch drei Schrauben verstellbare Tischchen trägt. Der stählerne Zapfen und der Hohlcyylinder sind so vorzüglich gearbeitet, dass das Tischchen mit justirtem Gitter abgehoben und wieder aufgesetzt werden kann, ohne dass die Gitterstriche von neuem der Drehungsaxe parallel gestellt werden müssen, nur ausnahmsweise war eine Correction erforderlich.

Wie sich bei Beobachtung des Tischchens unter einem stark vergrößernden Mikroskop herausstellte, bleibt die Drehungsaxe des Tischchens dieselbe, ob es nun für sich um den stählernen Zapfen oder gemeinsam mit dem Theilkreis um dessen Axe gedreht wird.

Das achromatische Beobachtungsfernrohr ist mit den Nonien des Theilkreises fest verbunden und führt mit ihnen eine gemeinsame Drehung um denselben aus. Es besitzt eine Objectivöffnung von 25 mm und 25.5 cm Brennweite. Auf das im Brennpunkt befindliche Fadenkreuz sieht ein etwa 17-fach vergrößerndes Ocular, dasselbe kann durch ein Gauss'sches Ocular ersetzt werden.

Wie man sieht, gestattet das Spectrometer zwei Beobachtungsmethoden; man kann das Gitter fest stehen lassen und das Fernrohr zugleich mit den Nonien drehen, oder das Fernrohr fest stehen lassen und das Gitter zugleich mit dem Theilkreis drehen. Die Drehungsaxen des Fernrohrs und des Theilkreises fallen, wie eine Untersuchung ergab, zusammen.

Das Spectrometer war im vierten Stock des physikalischen Instituts in einem optischen Zimmer aufgestellt, welches nach Süden sieht. Der Spalt des Collimators erhielt das Sonnenlicht von einem Heliostaten von Dubosq, welcher auf einem dazu hergerichteten Vorbau vor dem Fenster stand und vom Zimmer aus dirigirt werden konnte. Der Spiegel warf das Licht in südsüdöstlicher Richtung auf den Spalt. Um beurtheilen zu können, ob die durch den geöffneten Spalt gehenden Sonnenstrahlen parallel der optischen Axe verliefen, wurde über die Collimatorlinse eine Hülse mit durchscheinender Scheibe gezogen, auf welcher sich der Spalt abbildete, und die optische Axe durch einen Punkt



markirt war; Spaltbild und Punkt wurden dann aufeinander gelegt.

Die Justirung des Spectrometers ging in folgender Weise vor sich.

Das Fernrohr wurde auf unendlich eingestellt, entweder mit Hülfe des Gauss'schen Oculars und einer spiegelnden planen Glasplatte, oder durch Einstellung auf einen fernen Gegenstand. Statt einer planen Glasplatte konnten auch die Gitter verwendet werden. Dann wurde das Fernrohr auf den Spalt gerichtet und das Spaltrohr so weit ausgezogen, dass er vollkommen scharf erschien und keine Parallaxe gegen das Fadenkreuz zeigte. Dadurch stand der Spalt im Brennpunkt der Collimatorlinse und entsprach einem unendlich fernen Object.

Um den Spalt parallel der Drehungsaxe des Tischchens zu stellen, wurde zunächst auf der Mitte des Tischchens ein planparalleles Glas befestigt und mit Hülfe der drei Correctionsschrauben parallel zur Drehungsaxe gestellt. Das Kriterium für die Parallelität der Glasplatte und der Drehungsaxe ist bekanntlich, dass derselbe Punkt des an der Glasplatte gespiegelten Spaltes, der mit dem Fadenkreuzschnittpunkt zusammenfällt, auch nach der Drehung der Glasplatte um 180 Grad sich mit demselben deckt. Darauf wurde der eine Faden des Fadenkreuzes dem reflectirten Spaltbild parallel gestellt und das Fernrohr auf den Spalt selbst gerichtet; erschien dieser dem Faden parallel, so war die gewünschte Parallelität des Spaltes und der Drehungsaxe erreicht.

Wurde nun das Fadenkreuz des Gauss'schen Oculars an der Glasplatte gespiegelt und durch Neigen des Fernrohrs mit seinem eigenen Spiegelbild zur Deckung gebracht, so stand die optische Axe des Fernrohrs senkrecht zur Drehungsaxe des Tischchens und dadurch auch senkrecht zu seiner eigenen Drehungsaxe.

Nach Abnahme des planparallelen Glases wurde das Gitter so auf das Tischchen gestellt, dass die getheilte Fläche senkrecht zur Verbindungslinie zweier Correctionschrauben stand und durch die verlängert gedachte Drehungs-

axe ging. Der Punkt, wo diese das Tischchen schnitt, war genau fixirt. Er wurde dadurch bestimmt, dass ein stark vergrößerndes Mikroskop auf die Mitte des Tischchens sah, während dasselbe um seine Axe gedreht wurde.

Bei unverändertem Fernrohr wurde dann mit Hülfe der beiden Schrauben das Gitter so geneigt, dass das Fadenkreuz wieder mit seinem Spiegelbild zusammenfiel, somit stand die Gitterfläche parallel der Drehungsaxe.

Um auch die Gitterstriche derselben parallel zu stellen, wurde durch Beleuchtung des Spaltes ein Spectrum erzeugt und der Punkt des Spaltes markirt, welcher sein Licht zum Fadenkreuzschnittpunkt sandte. Durch Drehung der dritten Schraube wurde dann die Stellung der Gitterstriche so lange variirt, bis bei Drehung des Tischchens stets nur der eine Punkt des farbigen Spaltbildes den Schnittpunkt des Fadenkreuzes durchlief.

Der auf der Gitterfläche stehenden Normalen wurde nach zwei verschiedenen Methoden eine bestimmte Richtung zum einfallenden Strahl gegeben. Zunächst wurde das Tischchen vom stählernen Zapfen abgehoben und das Fernrohr mit dem gewöhnlichen Ocular auf den Spalt gerichtet, sodass er im Fadenkreuzschnittpunkt stand; in dieser Lage wurde das Fernrohr festgeklemt. Das Tischchen mit Gitter wurde wieder aufgesetzt und an den stählernen Zapfen festgeklemt, sodass es nur noch mit dem Theilkreis gemeinsam eine Drehung ausführen konnte, auch diese wurde vorläufig verhindert. Hierauf wurde der Stand des Fernrohres am Theilkreis abgelesen. Sollte nun der Einfallswinkel der vom Collimator kommenden Strahlen gleich  $i$  werden, so wurde jetzt das Fernrohr um  $180-2i$  gedreht und wieder festgeklemt; darauf wurde das Gitter so gedreht, dass das Spiegelbild des Spaltes im Schnittpunkt des Fadenkreuzes stand, wodurch der Incidenzwinkel die gewünschte Grösse  $i$  erhielt.

Die Gitterfläche gab ein scharfes und lichtstarkes Spiegelbild, besser als das einer Glasplatte.

Da sich das Fernrohr dem Collimator nur bis auf einen Winkel von  $30^\circ$  nähern liess, so war diese Methode nur anwendbar, solange  $i$  nicht kleiner als  $15^\circ$  werden sollte.

Sollte  $i$  kleiner als  $15^\circ$  werden, so wurde folgende Methode angewandt: Das Fernrohr mit dem Gauss'schen Ocular wurde nach Abhebung des Tischchens auf den Spalt gerichtet, sodass er im Fadenkreuzschnittpunkt stand. In dieser Lage wurde das Fernrohr festgeklemt. Das Tischchen wurde dann wieder aufgesetzt und nun so gedreht, dass das am Gitter gespiegelte Fadenkreuz mit dem Fadenkreuz selbst sich deckte. Nachdem die Stellung des Gitters am Theilkreis abgelesen war, wurde es mit dem Theilkreis um genau  $180 - i$  gedreht, und der Einfallswinkel hatte die gewünschte Grösse  $i$ . Diese Methode wurde nur angewandt, um den Einfallswinkel gleich Null zu machen.

Damit die jeweilige Temperatur des Gitters genau bekannt war, wurde auf der Rückseite desselben ein kleiner Behälter<sup>1)</sup> befestigt, dessen eine Wand vom Gitter selbst gebildet wurde; diese Wand war zum Schutz gegen Quecksilber mit einem sehr dünnen Wachshäutchen, wie es durch Poliren mit Wachs entsteht, überzogen. Der Behälter wurde mit Quecksilber gefüllt, in dieses tauchte die Kugel eines Normalthermometers unter. Der Ausgleich der Temperatur zwischen Gitter und Thermometerkugel war ein ausserordentlich schneller. Somit war die Sicherheit gegeben, dass das Thermometer stets die Temperatur des Gitters anzeigte.

#### Die drei Beobachtungsmethoden.

Die allgemeine Formel zur Bestimmung der Wellenlängen ist  $\lambda = e(\sin(\delta + i) - \sin i)/m$ , worin  $\lambda$  die Wellenlänge,  $\delta$  den Ablenkungswinkel,  $i$  den Einfallswinkel,  $m$  die Ordnungszahl des Spectrums und  $e$  die Gitterconstante bedeutet. Wird  $i$  gleich 0, so wird die Formel:  $\lambda = e(\sin \delta/m)$ . Zunächst wurde wegen der Einfachheit der Beobachtungsweise und der Berechnung die letztere Formel zu Grunde gelegt und die Gitterfläche in der oben beschriebenen Weise senkrecht zum Collimator gestellt. Dann wurde auf eine bestimmte Spectrallinie im Spectrum der einen Seite pointirt und das unveränderte Fernrohr bis zu derselben Linie im Spectrum

1) Mendenhall, Memoirs of the Science Departement, Tokio Daigaku No. 8. 1881.

der anderen Seite gedreht; der abgelesene Drehungswinkel war demnach  $2\delta$ .

Nach dieser Methode konnten aber nur die Spectra zweiter Ordnung zur Verwendung kommen. Da das Fernrohr dem Collimator nur bis auf einen Winkel von  $30^\circ$  genähert werden konnte, die Ablenkungswinkel im Spectrum erster Ordnung aber kleiner als  $30^\circ$  waren, so konnte das Spectrum auf diese Weise nicht beobachtet werden. Das Spectrum dritter Ordnung dagegen konnte wohl noch beobachtet werden, aber Messungen waren unmöglich, weil bei den Ablenkungswinkeln von mehr als  $60^\circ$  stets ein Nonius dem Collimator so nahe kam, dass die Winkel nicht mehr abgelesen werden konnten. Deshalb mussten andere Methoden aufgesucht werden, und es liessen sich danach mit dem Rowland'schen Gitter Messungen in den fünf ersten Spectren vornehmen, wobei das fünfte Spectrum sogar noch von vorzüglicher Schärfe war. Das Rutherford'sche Gitter gestattete Messungen nur in den ersten drei Spectren.

Die nächstliegende Methode wäre gewesen, im Minimum der Ablenkung zu beobachten, dasselbe ergibt sich aus der Formel:

$$\lambda = \frac{2 \sin \frac{\delta}{2} \cos \left( i + \frac{\delta}{2} \right)}{m} \cdot e,$$

für den Fall, dass  $-i = \frac{1}{2}\delta$  wird, wodurch  $\lambda = (2 \sin \frac{1}{2}\delta / m) \cdot e$  wird.

Diese Methode der Beobachtung ist jedoch nur für durchsichtige Gitter anwendbar. Bei denselben wird der Ablenkungswinkel vom einfallenden Strahl aus gerechnet, und da seine Richtung bei Drehung des Gitters dieselbe bleibt, so macht sich das Minimum der Ablenkung durch eine Umkehr der Fraunhofer'schen Linien bemerkbar. Bei Reflexionsgittern dagegen, für die natürlich das Minimum gleichfalls eintritt, muss der Ablenkungswinkel vom reflectirten Strahl aus gerechnet werden. Die Richtung desselben ändert sich aber bei Drehung des Gitters, und die Fraunhofer'schen Linien wandern stets in dem gleichen Sinne, sodass eine Umkehr nicht stattfindet, das Minimum der Ablenkung also nicht beobachtet werden kann.

Es wurde nun folgendes versucht:

Der Einfallswinkel der vom Collimator kommenden Lichtstrahlen wurde so gewählt, dass das reflectirte Spaltbild nicht in den Collimator zurückfiel, sondern mit dem Fernrohr beobachtet werden konnte. Dieser Winkel liess sich in der p. 384 beschriebenen Weise genau messen und das Gitter in seiner Stellung fixiren. Während das Fernrohr auf das reflectirte Spaltbild eingestellt war, wurde seine Stellung am Theilkreis abgelesen, darauf wurde es zur anderen Seite des Collimators geführt, wo die Spectra höherer Ordnung sehr gut beobachtet und die Ablenkungswinkel gemessen werden konnten. Der Einfallswinkel ist für die Berechnung der Wellenlängen negativ zu nehmen, da sich das reflectirte Spaltbild und die gebeugten Strahlen auf entgegengesetzten Seiten der Gitternormalen befanden. Bei dieser Art der Beobachtung stellte sich jedoch ein sehr bedeutender Uebelstand heraus. Bei der Messung des Ablenkungswinkels musste das Fernrohr sowohl auf das reflectirte Spaltbild als auch auf die Fraunhofer'schen Linien eingestellt werden, was ohne Ocularverschiebung<sup>1)</sup> nicht möglich war. Daraus entsprangen aber constante Fehler, die einer gesammten Beobachtungsreihe anhafteten. Die Messungen, die nach dieser Methode angestellt waren, mussten daher alle verworfen werden. Der erwähnte Uebelstand lässt sich jedoch vermeiden, wenn man die ausgeführte Messung nur als eine einseitige auffasst und nach Einstellung des Fernrohres auf die Fraunhofer'sche Linie sofort das Gitter angenähert um den doppelten Einfallswinkel dreht, sodass das reflectirte Spaltbild auf die andere Seite des Collimators fällt. Diese Drehung konnte bei der Construction des Spectrometers ohne Benutzung des Fernrohres genau gemessen und das unveränderte Fernrohr auf die nun auf der anderen Seite des Collimators liegende Fraunhofer'sche Linie eingestellt werden. Dadurch fiel die Aenderung des Fernrohres während der Winkelmessungen fort.

Der eigentliche Ablenkungswinkel ergibt sich leicht aus

---

1) Cornu, Compt. rend. 80. p. 645. 1875.

den gemessenen Winkeln. Die beiden benutzten Einfallswinkel brauchten natürlich nur ungefähr gleich zu sein, genau bekannt musste aber ihre Summe sein, die auch allein ohne Benutzung des Fernrohres gemessen wurde.

Diese Art der Beobachtung nahm sehr viel Zeit in Anspruch, da die Messungen doch auch sofort in umgekehrter Reihenfolge wiederholt werden mussten. Die Resultate waren aber von grosser Genauigkeit, da die Ablenkungswinkel im Spectrum dritter Ordnung, welches allein zur Verwendung kam, sehr gross sind. Wie sich aus der Formel und den vorkommenden Winkelgrössen ableiten lässt, erforderte die Bestimmung des Einfallswinkels weniger als ein Drittel der Genauigkeit, die in der Bestimmung der Ablenkungswinkel erreicht wurde. Trotzdem sind nur wenige Beobachtungen auf diese Art angestellt worden, weil sie einen vollkommen unbewölkten Himmel voraussetzt, da sonst die ohnehin lange Beobachtungszeit noch durch Warten verlängert, oder gar die in der einen Richtung ausgeführte Messung dadurch werthlos wird, dass ihr die Gegenmessung fehlt.

Nach längeren Versuchen fand ich schliesslich eine Methode, die sich für diese Gitter und dies Spectrometer als die vortheilhafteste herausstellte. Sie scheint zunächst nicht viel für sich zu haben, da die gemessenen Winkel auf weniger als die Hälfte ihrer Grösse reducirt werden.

Dem Fernrohr wurde eine feste Stellung möglichst nahe dem Collimator gegeben; der Winkel  $2i$ , den beide optischen Axen bilden sollten, liess sich leicht bestimmen, indem man das Fernrohr auf den Spalt einstellte und es dann um  $180 - 2i$  herumführte und fest klemmte. Steht das Gitter so, dass das reflectirte Spaltbild im Fadenkreuz des Fernrohres erscheint, so werden bei Drehung des Gitters die Spectra verschiedener Ordnung das Fernrohr durchlaufen, bei Drehung im entgegengesetzten Sinne erscheinen die Spectra der anderen Seite. Diese besitzen zwar nicht die gleiche Dispersion, aber dieselbe Ocularstellung des Fernrohres genügt für beide Seiten.

Beobachtet wurde in der Weise, dass bei feststehendem Fernrohr eine Fraunhofer'sche Linie in den Fadenkreuz-

schnittpunkt gebracht, und die Stellung des Gitters am Theilkreis abgelesen wurde. Darauf wurde die gleiche Linie auf der anderen Seite der Gitternormalen im Spectrum derselben Ordnung eingestellt, und der Winkel, um den das Gitter hierbei gedreht war, gemessen. So war es möglich, beim Rowland'schen Gitter die fünf ersten Ordnungen, beim Rutherford'schen die drei ersten Ordnungen beiderseits zu verwenden.

Es fragt sich nun, wie die gemessenen Winkel in diesem Falle für die Gleichung:

$$\lambda = \frac{2 \sin \frac{\delta}{2} \cos \left( i + \frac{\delta}{2} \right)}{m} \cdot e$$

zu verwerthen sind. Dies wird sich jedoch nur an der Hand einer Figur erkennen lassen. Dabei wird sich herausstellen, dass die Berechnung unerwartet einfach wird, indem  $\cos \left( i + \frac{1}{2} \delta \right)$  für alle Spectra und alle Fraunhofer'schen Linien die gleiche Grösse annimmt.

In Fig. 2 (s. Taf.) bedeutet *C* den Ort des Collimators, *F* den des Fernrohres, *G* den des Gitters, die Gitternormale *GN*<sub>0</sub> halbirte den Winkel der optischen Axen *CGF* = 2*i*<sub>0</sub>, der Einfallswinkel in dieser Stellung ist also *i*<sub>0</sub>. Ich erwähne ausdrücklich, dass die Lage *GN*<sub>0</sub> nicht bekannt zu sein braucht, dass also das Fernrohr nicht auf das reflectirte Spaltbild eingestellt werden muss. Die Lage *GN*<sub>0</sub> ist hier nur angegeben, damit man sich über die vorkommenden Winkel orientiren kann; sie wurde aber auch mitbestimmt, weil man dadurch eine gute Controle für etwaige Verschiebungen der Spectrometertheile während der Messungen hatte. In der Figur sind die Lichtstrahlen stets durch unterbrochene Linien angedeutet; die jedesmalige Gitternormale ist durch eine einfache Linie wiedergegeben.

Es sei nun das Gitter so gedreht, dass die zu beobachtende Fraunhofer'sche Linie im Fadenkreuz erscheint. Die Gitternormale ist aus der Lage *GN*<sub>0</sub> in die Lage *GN*<sub>1</sub> gedreht, sie hat sich also um den Winkel *N*<sub>0</sub>*GN*<sub>1</sub> = *α*<sub>1</sub> gedreht. Der reflectirte Lichtstrahl ist aus der Lage *GF* in die Lage *GR*<sub>1</sub> übergegangen. Der Ablenkungswinkel des gebeugten



Strahles ist daher  $R_1 GF = \delta_1$ . Der jetzige Einfallswinkel ist  $N_1 GC = i_1$ . Der Ablenkungswinkel  $\delta_1$  ist also gleich dem doppelten früheren Einfallswinkel  $i_0$  plus dem doppelten jetzigen Einfallswinkel  $i_1$ :

$$\delta_1 = 2(i_0 + i_1), \quad \alpha_1 = i_0 + i_1, \quad \frac{\delta_1}{2} = \alpha_1,$$

d. h. der halbe Ablenkungswinkel ist gleich dem Winkel, um den das Gitter gedreht ist.

Bisher hatte es sich nur um die absoluten Beträge der Winkel gehandelt; um aber für die Formel der Wellenlänge  $\frac{1}{2}\delta + i$ , also in diesem Falle  $\frac{1}{2}\delta_1 + i_1$  zu bestimmen, müssen wir jetzt auch das Vorzeichen von  $i_1$  berücksichtigen.

$\delta$  ist als Ablenkung vom reflectirten Strahl  $GR_1$  aufzufassen und hat daher das entgegengesetzte Vorzeichen vom Reflexionswinkel  $i_1$ , den wir in die Formel einsetzen müssen. Daher haben wir nicht  $\frac{1}{2}\delta + i_1$ , sondern  $\frac{1}{2}\delta_1 - i_1$  zu bilden.

$$\frac{\delta_1}{2} = \alpha_1 = i_0 + i_1, \quad \frac{\delta_1}{2} - i_1 = i_0,$$

d. h. die Summe des halben Ablenkungswinkels und des zugehörigen Reflexionswinkels ist eine constante Grösse und gleich dem halben Winkel der optischen Axen.

Es sei nun die Gitternormale wieder im entgegengesetzten Sinne gedreht, und zwar über die Lage  $GN_0$  hinaus, bis dieselbe Fraunhofer'sche Linie des Spectrums derselben Ordnung im Fadenkreuz erscheint. Die Gitternormale hat die Lage  $GN_2$  angenommen, der reflectirte Strahl ist  $GR_2$ . Der Drehungswinkel ist also jetzt  $N_0 GN_2 = \alpha_2$ , der Ablenkungswinkel  $R_2 GF = \delta_2$ , der Reflexionswinkel  $R_2 GN_2 = i_2$ . Den absoluten Beträgen nach ist:

$$\left. \begin{aligned} \delta_2 &= i_2 + \alpha_2 - i_0 \\ \alpha_2 &= i_2 - i_0 \end{aligned} \right\} \delta_2 = 2\alpha_2, \quad \frac{\delta_2}{2} = \alpha_2.$$

Der halbe Ablenkungswinkel ist wieder gleich dem Drehungswinkel. Da  $\delta_2$  und der Reflexionswinkel  $i_2$  entgegengesetztes Vorzeichen haben, so müssen wir wieder  $\frac{1}{2}\delta_2 - i_2$  bilden:

$$\frac{\delta_2}{2} - i_2 = \alpha_2 - i_2 = -i_0, \quad \cos\left(\frac{\delta_2}{2} - i_2\right) = \cos i_0.$$

Wir erhalten also für den Cosinus der gesuchten Winkelsumme, und diesen brauchen wir nur für die Formel der Wellenlänge, wieder genau denselben constanten Werth wie bei der ersten Drehung des Gitters. Setzen wir die gefundenen Winkelwerthe in die Gleichung ein, so erhalten wir:

$$\lambda = \frac{\sin \alpha_1 \cos i_0}{m} e = \frac{\sin \alpha_2 \cos i_0}{m} e.$$

Hieraus folgt, dass  $\alpha_1 = \alpha_2$  ist, d. h.  $N_0 G$  halbirte den gesammten Drehungswinkel der Gitternormalen, welcher gemessen wurde. Die Lage  $N_0 G$  braucht also zur Bestimmung von  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  nicht mitbestimmt zu werden. Damit fällt die Einstellung des Fernrohres auf das reflectirte Spaltbild und die Aenderung der Ocularstellung während der Messung der Ablenkungswinkel fort. Aber es muss der Einwand erhoben werden, dass ja die Bestimmung des Winkels, den beide optischen Axen bilden, mit Hülfe der Einstellung des Fernrohres auf den Spalt selbst geschah, dass also die Grösse  $i_0$  für die verschiedenen Spectra durchaus nicht gleich  $\frac{1}{2}\delta + i$  zu sein brauche, und hier wäre ein Fehler besonders zu fürchten, da die Grösse  $i_0 = \frac{1}{2}\delta + i$  für alle Werthe derselben Beobachtungsreihe benutzt wurde.

Wir haben aber eine sehr gute Controle dafür, ob ein derartiger constanter Fehler vorhanden war. Wie p. 389 erwähnt ist, wurde, nachdem  $i_0$  für eine Beobachtungsreihe bestimmt war, auch die Lage der Gitternormalen in  $GN_0$  mitbestimmt, dasselbe geschah am Ende der Beobachtungsreihe, wo auch  $i_0$  noch einmal gemessen wurde. Die Lage  $GN_0$  ist also zweimal bestimmt, sie musste aber stets die Halbierungslinie für den gesammten Drehungswinkel der Gitternormalen sein, und es hat sich keine constante Verschiebung von  $GN_0$  aus der mittleren Lage zwischen  $GN_1$  und  $GN_2$  herausgestellt, deren Einfluss auf das Resultat zu fürchten gewesen wäre. Hierbei kam allerdings der Umstand sehr zu Hülfe, dass  $i_0$  in der Regel kleiner als  $16^\circ$  war und nur im Cosinus auftritt; daher übte ein Fehler in der Bestimmung von  $i_0$  auf das Resultat erst den fünften Theil des Einflusses, den ein Fehler in der Bestimmung eines mittleren Ablenkungswinkels verursachte. Um zu veranschaulichen, wie

gering der Einfluss von  $i_0$  auf das Resultat war, sei gesagt, dass selbst bei Abweichungen von 10 Secunden zwischen der ersten und zweiten Bestimmung von  $2i_0$  der Fehler für eine mittlere Wellenlänge von  $540 \mu\mu$  höchstens  $0,002 \mu\mu$  betragen kann, vorausgesetzt, dass der wirkliche Werth von  $2i_0$  stets zwischen beiden Bestimmungen lag. Es kamen ausnahmsweise allerdings Abweichungen bis zu  $15''$  vor, diese sind natürlich nicht Beobachtungsfehlern zuzuschreiben, sondern Verzerrungen in den Theilen des Spectrometers, an dessen Unveränderlichkeit bei dieser Methode allerdings ausserordentliche Anforderungen gestellt wurden. Natürlich wurde bei dieser Methode auch die Vorsicht gebraucht, das Fernrohr auf der anderen Seite des Collimators gleichfalls zur Verwendung zu bringen.

Bei weiterer Verkleinerung von  $i_0$  würde der Einfluss der Abweichungen noch mehr verschwunden sein, es war aber nicht möglich, das Fernrohr dem Collimator bis auf weniger als  $30^\circ$  zu nähern.

Denken wir uns Fernrohr und Collimator immer mehr genähert, sodass schliesslich ihre optischen Axen zusammenfallen, so würde  $i_0 = i + \frac{1}{2}\delta = 0$  werden,  $\cos(i + \frac{1}{2}\delta)$  würde dadurch aus der Formel fallen und  $\lambda = (2 \sin \frac{1}{2}\delta / m) \cdot e$  werden, d. h. wir erhielten (p. 368) das Minimum der Ablenkung.

Es ist aber in der That möglich, die optischen Axen zusammenfallen zu lassen. Denken wir uns den Collimator entfernt, und in dem Fernrohr, welches an seine Stelle gesetzt ist, im Schnittpunkt des Fadenkreuzes eine leuchtende Linie, die den Spalt des Collimators vertritt, so würden wir bei Drehung des Gitters die Spectra dieser Lichtquelle das Fernrohr durchlaufen sehen.

Die Lichtquelle dort anzubringen, ist nun zwar nicht möglich, aber es lässt sich zwischen Fadenkreuz und Objectivlinse ein Spiegel derartig anbringen, dass er die Hälfte des Querschnittes des Rohres deckt und das von einem seitlich angebrachten Spalt kommende Licht als vom Fadenkreuzschnittpunkt kommend erscheinen lässt. Auf diese Weise würde es möglich sein, auch bei Reflexionsgittern den Winkel

des Minimums der Ablenkung zu messen. Welcher Lichtverlust dabei eintreten würde, dürfte allerdings die sehr wesentliche praktische Frage sein. Das Spectrum fünfter Ordnung erschien übrigens beim Rowland'schen Gitter ohne Concentrationslinse noch sehr lichtstark.

Nach den drei angegebenen Methoden wurden die Ablenkungswinkel gemessen. Wir können die Methoden am einfachsten in folgender Weise unterscheiden.

Bei der ersten stand das Gitter senkrecht zum Collimator, nur das Fernrohr wurde gedreht. Beobachtet werden konnten nur die Spectra zweiter Ordnung. Bei der zweiten Methode wurden Fernrohr und Gitter gedreht. Es wurden nur wenige Messungen und nur im Spectrum dritter Ordnung gemacht. Bei der dritten Methode stand das Fernrohr fest, und nur das Gitter wurde gedreht. Bei Gitter I wurden die Spectra zweiter und dritter, bei Gitter II die Spectra zweiter bis fünfter Ordnung benutzt.

Die dritte Methode hat die genauesten Messungen der Ablenkungswinkel ergeben, als Ursache davon möchte ich annehmen, dass die Führung des Theilkreises und leichten Tischchens, die hierbei allein zur Geltung kam, besser als die Führung des Fernrohres mit seinem Balancirgewicht war.

Bei der Berechnung der Wellenlängen brauchen wir noch einen wichtigen Reductionsfactor, dessen Bestimmung wir hier einschalten wollen, da wir soeben die Mittel dazu besprochen haben.

#### Bestimmung der Ausdehnungscoefficienten.

Da die Gitterconstante mit der Temperatur sich ändert, so müssen wir den Ausdehnungscoefficienten  $\epsilon$  des Gitters kennen. Die Bestimmung von  $\epsilon$  mit Hülfe eines Comparators würde, da die Gitter wenig breiter als 40 mm waren, auf grosse Schwierigkeiten gestossen sein, doch bietet sich in dem Spectrometer ein einfaches Mittel,  $\epsilon$  zu bestimmen, dar, wie sich aus der Formel für die Wellenlänge ableiten lässt. Bei senkrecht einfallendem Strahl ist  $\lambda = (\sin \delta / m) e$ ,  $\lambda$  bedeutet wieder die Wellenlänge,  $\delta$  den Ablenkungswinkel,  $e$  die Gitterconstante,  $m$  die Ordnung des Spectrums.

$\lambda$  ist noch nicht definirt, wenn wir nicht angeben, für welches Medium die Wellenlänge gelten soll. Sie gelte momentan für den luftleeren Raum. Dadurch tritt in der Formel der Brechungsexponent  $n$  der Luft auf,  $\lambda = (n \cdot \sin \delta / m) \cdot e$ . Die Gitterconstante  $e$  sei bei der Temperatur  $t$  gleich  $e_t$ , dann ist  $e_t = e_0 (1 + \varepsilon t)$ .

Wir erhalten daher, wenn wir die Ablenkungswinkel einer Fraunhofer'schen Linie bei den verschiedenen Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  messen, bei denen der Brechungsexponent der Luft  $n_1$  und  $n_2$  sei, die Gleichungen:

$$\lambda = \frac{n_1 \sin \delta_1 e_0 (1 + \varepsilon t_1)}{m} = \frac{n_2 \sin \delta_2 e_0 (1 + \varepsilon t_2)}{m},$$

mithin: 
$$\frac{\sin \delta_2 n_2}{\sin \delta_1 n_1} = \frac{1 + \varepsilon t_1}{1 + \varepsilon t_2},$$

wofür wegen der geringen Grösse von  $\varepsilon$ :

$$\frac{\sin \delta_2 n_2}{\sin \delta_1 n_1} = 1 + \varepsilon (t_1 - t_2)$$

gesetzt werden kann.

Ist der Einfallswinkel nicht gleich Null, und hat er die Grösse  $i$ , so wird die Formel:

$$\frac{\sin \delta_2 \cos (i_2 + \delta_2) n_2}{\sin \delta_1 \cos (i_1 + \delta_1) n_1} = 1 + \varepsilon (t_1 - t_2).$$

Die Berechnung von  $\varepsilon$  setzt also weder die Kenntniss von  $\lambda$ , noch die Einführung irgend einer Längeneinheit voraus.

Genau bekannt ist der Brechungsexponent der Luft und seine Abhängigkeit von Temperatur und Barometerstand, für 16° und 760 mm wurde der Brechungsexponent gleich 1,00278 gesetzt, er ist für jede Luftdichtigkeit leicht zu berechnen, da, wenn wir die Dichte  $d$  nennen:

$$\frac{n_1 - 1}{n_2 - 1} = \frac{d_1}{d_2} \text{ gesetzt werden darf.}$$

Die Ablenkungswinkel  $\delta_1$  und  $\delta_2$  wurden in der angegebenen Weise gemessen,  $t_1$  und  $t_2$  an einem Normalthermometer abgelesen. Die Herren Müller und Kempf<sup>1)</sup> sind der Ansicht, bei Metallgittern verursache die Bestimmung

1) Müller u. Kempf, Publ. d. astroph. Obs. z. P. 5. p. 11. 1886.

der jeweiligen Temperatur, sowie des Ausdehnungscoefficienten des Metalles grosse Schwierigkeiten.

Was den ersten Punkt, die Bestimmung der Temperatur betrifft, so ist sie aber entschieden leichter als bei Glasgittern. Wie es bei ihren Glasgittern nicht anders möglich war, haben sie die Temperatur bestimmt, indem sie diejenige der umgebenden Luft massen, und geben an, dass die Unsicherheit in der Temperaturbestimmung des Gitters kaum mehr als wenige Zehntel eines Grades betragen konnte.

Durch die von mir benutzte und p. 385 erwähnte Methode liess sich aber die Temperatur des Gitters leicht bis auf Bruchtheile eines Zehntelgrades bestimmen, da die Gleichheit der Temperatur von Gitter und Thermometer gesichert war. Es ist allerdings auch erforderlich, dass die Temperatur eines Metallgitters genauer bekannt sei, da der Ausdehnungscoefficient des Glases erheblich kleiner ist. In diesem Falle ist der Ausdehnungscoefficient des Metalles 2,2 mal so gross, als der des Glases.

Für die Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten bietet aber ein Glasgitter vor einem Metallgitter keinerlei Vortheil, die erreichbare absolute Genauigkeit ist für beide vollkommen gleich, die procentische beim Metallgitter natürlich grösser. Die Herren Müller und Kempf haben den Ausdehnungscoefficient des Glases nicht bestimmt, sondern ihn gleich 0,000 008 5 angenommen. An der Hand meiner Beobachtungen werde ich zeigen, dass sich der Ausdehnungscoefficient eines Gitters hinreichend genau bestimmen lässt, wenn die Beobachtungen bei so verschiedenen Temperaturen angestellt werden, wie sie im Winter durch ein ungeheiztes und durch ein stark geheiztes Zimmer gegeben sind.

Die p. 396 folgenden Tabellen enthalten vier Beobachtungsreihen, die für den Ausdehnungscoefficienten von Gitter I gefunden sind. Es ist für die drei ersten Reihen sämmtliches zur Berechnung nöthige Material wiedergegeben.

Bei diesen war der Einfallswinkel stets gleich Null, es wurde also nur im Spectrum zweiter Ordnung beobachtet.

Der benutzte horizontale Gitterstreifen (p. 193) lag 7 mm über der Mitte des Gitters. Die erste Columnne gibt den

## Reihe I.

1. Barom.	2. Temp.	3. $\delta$			4. $\lambda$	5. $\varepsilon$	6. Abw.
					mm 0,000	0,0000	
757	29,23	50	40	51,4	568 261	179	- 4
769	9,81		42	13,5	252		
	28,99	49	58	11,2	562 488	190	+ 7
"	10,25		59	83,2	440		
	29,50	50	23	15,2	565 873	172	- 11
"	10,48		24	31,3	856		
	30,02	49	20	46,3	557 273	191	+ 8
"	11,51		22	06,1	277		
	30,26	49	07	55,3	555 483	181	- 2
"	12,21		09	08,0	476		
	30,45	48	49	00,9	552 834	187	+ 4
"	12,35		50	15,0	833		
	30,67	47	39	37,1	542 959	185	- 2
"	13,27		40	45,2	957		
						183,5	$\pm 1,7$

## Reihe II.

764	28,26	53	53	44,8	593 459	195	+ 5
766	12,82		55	05,5	466		
	28,13	54	04	51,0	594 852	186	- 4
"	12,65		06	08,4	851		
	28,43	53	37	28,2	591 405	190	0
"	13,12		38	45,4	407		
	27,27	53	23	12,6	589 581	197	+ 7
"	12,32		24	29,8	589		
	29,83	53	13	38,2	588 375	186	- 4
"	14,96		14	45,6	374		
	28,72	53	20	45,3	589 283	199	+ 9
"	14,24		22	01,1	293		
	28,91	52	33	07,5	583 154	193	+ 3
"	15,03		34	15,8	157		
763	29,44	52	02	02,4	579 097	193	+ 3
766	15,33		03	10,5	101		
	29,63	51	40	52,6	576 305	182	- 8
"	15,58		41	55,3	300		
	29,90	51	00	38,7	570 930	178	- 12
"	15,80		01	40,2	931		
						1 89,7	$\pm 1,5$



## Reihe III.

1. Barom.	2. Temp.	3. $\delta$			4. $\lambda$	5. $\epsilon$	6. Abw.
					mm 0,000	0,0000	
764	23,21	47	23	34,0	540 573	191	+ 2
765	6,41		24	42,1	575		
"	23,14	46	59	55,7	537 139	192	+ 3
"	6,97	47	01	00,9	144		
"	23,00	46	30	22,4	532 813	191	+ 2
"	7,03		31	25,5	816		
754	28,38	45	21	58,4	522 696	181	- 8
758	3,85		23	25,4	692		
						188,8	$\pm 1,8$

Barometerstand, die zweite die Temperatur, die dritte den Ablenkungswinkel  $\delta$ . Die vierte soll nur die beobachtete Linie kennzeichnen und gibt die Wellenlänge, die sich aus der Messung ergibt, und zwar in Luft bei 16° und 760 mm. Die fünfte enthält den gesuchten Ausdehnungscoefficienten  $\epsilon$ , die sechste die Abweichung vom Mittelwerthe der Reihe.

## Reihe IV.

$\epsilon \cdot 10^7$	195	198	200	186	162	173	187	196	185
Abw.	+7	+10	+12	-2	-26	-15	-1	+8	-3
$\epsilon \cdot 10^7$	174	200	186	201	= 188,1.				
Abw.	-14	+12	-2	+13	$\pm 2,3$ .				

Das zur Berechnung der vierten Reihe nöthige umfangreiche Material ist den Beobachtungen für die Wellenlängen entlehnt. In der Auswahl der Beobachtungen liegt insofern eine Willkür, als nicht sämtliche Beobachtungen benutzt sind, sondern nur die mit möglichst verschiedener Temperatur. Es wurde hierbei keine Rücksicht darauf genommen, ob die bei verschiedenen Temperaturen angestellten Beobachtungen auch nach derselben Methode angestellt waren. Auch die benutzte Gitterstelle brauchte nicht dieselbe zu sein, da die diesbezügliche Correction, die p. 193 berechnet ist, leicht anzubringen war. Das Endresultat dieser Reihe, deren Beobachtungsmaterial also nicht in der

Absicht gewonnen wurde, zur Berechnung des Ausdehnungscoëfficienten zu dienen, dürfte dadurch kaum gelitten haben.

Bei der Vereinigung der Mittelwerthe der vier Reihen zu einem Gesamtmittel wurde berücksichtigt, dass die Reihen nicht gleichwerthig sind. Deshalb wurde jeder Mittelwerth mit einem Factor multiplicirt, der nach dem Product aus der mittleren Temperaturdifferenz und der Anzahl der Beobachtungen gebildet ist. Jede Zahl der Reihen 3 und 4 ist im Verhältniss zu denen der Reihe 1 und 2 an und für sich schon zweierthig, da ihnen jedesmal mindestens zwei Messungen zu Grunde liegen. Unter diesen Gesichtspunkten wurden den vier Reihen verschiedene Werthe beigelegt, und zwar verhalten sich die den Reihen 1, 2, 3 und 4 beigelegten Werthe wie 13:15:14:32, und das Gesamtmittel für  $\epsilon$  wird gleich 1878.

Untenstehende kleine Tabelle gibt noch einmal die vier Mittelwerthe, ihre Abweichungen und die berechneten wahrscheinlichen Fehler. Der wahrscheinliche Fehler des Gesamtmittels ist unter der ungünstigen Annahme abgeleitet, dass diese vier Werthe die einzigen gewonnenen Resultate, und dass sie alle gleichwerthig seien.

	$\epsilon \cdot 10^5$	Abw.	W. F.
1	1835	-43	$\pm 17$
2	1897	+19	$\pm 15$
3	1888	+10	$\pm 18$
4	1881	+ 3	$\pm 23$
	1878		$\pm 9$

Danach würde der wahrscheinliche Fehler, an die zugehörige Decimalstelle gesetzt,  $\epsilon = 0,000\,018\,78 \pm 9$  ergeben, es ist nun  $0,000\,008\,5$  der von den Herren Müller und Kempf vorausgesetzte Ausdehnungscoëfficient des Glases. Wir sehen also, dass sich der berechnete wahrscheinliche Fehler in einer Decimalstelle befindet, die beim Ausdehnungscoëfficienten des Glases nicht mehr angegeben ist. Bedenkt man, dass derselbe für verschiedene Glassorten in der siebenten Decimalstelle noch sehr erheblich variirt, so wird man zugeben müssen, dass

der gemessene Ausdehnungscoefficient des Metallgitters grösseren Anspruch auf Genauigkeit erheben kann als der für die Glasgitter angenommene. Ich erwähne dies nicht deshalb, weil ich glaubte, dass dadurch die Messungen der Herren Müller und Kempf beeinflusst seien, sondern nur, weil sie in der Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten Schwierigkeiten gesehen haben. Die Differenzen der Temperaturen, bei welchen sie die Messungen ausgeführt haben, waren zu gering, als dass die Resultate durch die Unsicherheit des Ausdehnungscoefficienten hätten beeinflusst werden können. Bei den von mir mit dem Rutherford'schen Gitter angestellten Messungen waren die Temperaturdifferenzen dagegen bedeutend, es bleibt mir daher bei Angabe der Wellenlängen noch zu zeigen, dass der Ausdehnungscoefficient mit entsprechender Genauigkeit gemessen ist.

Leider war ich nicht in der Lage, den Ausdehnungscoefficienten vom Rowland'schen Gitter mit der gleichen Genauigkeit zu bestimmen, da mir dasselbe nur während der warmen Jahreszeit zur Verfügung gestanden hatte. Ein deshalb zu befürchtender Fehler kann jedoch fast vollständig zum Verschwinden gebracht werden. Dies ist dadurch leicht zu erreichen, dass die Breite des Gitters bei annähernd derselben Temperatur gemessen wird, bei welcher die Winkelmessungen am Spectrometer stattgefunden haben.

Der Comparatorsaal der Normalaichungscommission, in welchem die Längenmessungen vorgenommen wurden, und dem leicht eine gewünschte Temperatur gegeben werden konnte, bot dazu ein bequemes Mittel dar. Denken wir uns, die mittlere Temperatur bei den Längen- und Winkelmessungen sei genau die gleiche gewesen, so würde der Einfluss eines falschen Ausdehnungscoefficienten auf das Endresultat der Wellenlängen vollständig verschwunden sein. Die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien sind nun zwar nicht alle bei der gleichen mittleren Temperatur beobachtet, aber es ist doch erreicht, dass die mittleren Temperaturen untereinander nur im Maximum um 3,9 Grad differiren, und dass sie von der mittleren Temperatur der Messungen

der Gitterbreite nur um höchstens 2,5 Grad abweichen, und für diese Differenz ist die erreichte Genauigkeit vollkommen genügend.

Das Beobachtungsmaterial für den gefundenen Ausdehnungscoefficienten ist den Messungen für die Wellenlängen entlehnt.

Die in untenstehenden beiden Tabellen gefundenen Resultate sind die einzigen, die ich für Gitter II erhalten habe, auch lagen die Temperaturen nicht sehr weit auseinander, sodass auf die leidliche Uebereinstimmung beider Mittelwerthe kein grosses Gewicht gelegt werden kann. Beide Reihen sind als gleichwerthig anzusehen, das Gesamtmittel ist daher 0,000 017 64. Wollte man den wahrscheinlichen Fehler aus den 20 Einzelwerthen berechnen, so würde man 0,000 017 64  $\pm$  19 erhalten.

Linie	$\varepsilon \cdot 10^7$	Abw.
8	176	- 2
"	167	- 11
10	183	+ 5
"	183	+ 5
11	174	- 4
"	180	+ 2
12	185	+ 7
"	176	- 2
	177,9	$\pm$ 1,5

Linie	$\varepsilon \cdot 10^7$	Abw.
2	166	- 9
"	207	+ 32
3	164	- 11
"	176	+ 1
5	163	- 12
"	195	+ 20
6	161	- 14
"	180	+ 5
10	191	+ 16
"	169	- 6
3	155	- 20
"	172	- 3
	174,9	$\pm$ 3,0

Zieht man zur Beurtheilung der erreichten Genauigkeit die für Gitter I erhaltenen Messungsreihen heran, so dürfte derselbe als nicht viel grösser vorausgesetzt werden.

Bei der allgemeinen Besprechung der wahrscheinlichen Fehler werden wir sehen, dass für beide Gitter  $\varepsilon$  mit genügender Genauigkeit bestimmt ist. Wir kehren nun wieder zur Messung der Ablenkungswinkel zurück, die zur Bestimmung der Wellenlängen angestellt wurden.

Fortsetzung. Die Wellenlängen.

In der Auswahl der Fraunhofer'schen Linien, sowie in der Anzahl der für jede Linie angestellten Messungen

wird man einen einheitlich durchgeführten Plan vermissen. Der Grund dafür liegt darin, dass zweimal während der Arbeit der Plan geändert werden musste.

Einmal, weil mir noch ein zweites vorzügliches Gitter, das Rowland'sche, zur Benutzung überlassen wurde, das andere mal wegen des Erscheinens der Arbeit des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam, deren Resultaten ich die meinigen vergleichbar machen musste.

Die Fehler des Theilkreises habe ich nicht bestimmt, deshalb wurden für jede Linie des Spectrums mindestens sechs verschiedene Stellen des Kreises benutzt, die ungefähr je 30 Grad auseinander lagen. Derselbe ist also, da mit Hülfe von zwei Nonien abgelesen wurde, in seinem ganzen Umfange zur Messung verwendet, und wegen der Grösse der Ablenkungswinkel greifen die benutzten Bogen weit übereinander. Da für jede Fraunhofer'sche Linie also mindestens 12 Kreisbögen zur Verwendung kamen, so darf man wohl annehmen, dass den Fehlern des Theilkreises genügende Gelegenheit gegeben ist, sich gegenseitig auszugleichen oder wenigstens hervortreten. Es haben sich auf diesem Wege keinerlei Fehler bemerkbar gemacht, ich muss daher die von Wanschaff ausgeführte Theilung als eine vorzügliche bezeichnen.

Leider steht mir nicht soviel Raum zur Verfügung, dass ich das vollständige Beobachtungsmaterial zur Berechnung der 13 Linien, die sehr genau und mit beiden Gittern ziemlich gleichmässig gemessen sind, wiedergeben könnte, ich gebe es daher nur für zwei Linien vollständig.

Unter diesen 13 Linien befinden sich sieben, die von den Herren Müller und Kempf als Normallinien ausgewählt sind, auch fünf weitere Linien sind von ihnen gemessen. Die Linie 6, die ich deshalb gemessen habe, weil sie zugleich deutlich und doch nicht stark ist, ferner vollkommen isolirt erscheint und eine verschiedene Auffassung kaum zulässt, ist leider nicht von ihnen gemessen.

Die Tabellen (p. 402 u. 403) geben zuerst den Barometerstand und die Temperatur, dann unter *O* die Ordnung des Spectrums, bei Gitter I ist noch die benutzte Gitterstelle (p. 193)

hinzugefügt,  $o$  bezeichnet die obere Seite des Gitters, und zwar die Stelle, die 7 mm über der Mitte liegt,  $u$  die untere Seite, gleichfalls 7 mm von der Mitte. Unter  $M$  ist die Methode der Messung angegeben, die drei Methoden sind einfach nach der Reihenfolge, in der ich sie beschrieben habe (p. 385), mit 1, 2, 3 bezeichnet. Bei Methode 1 ist der Ablenkungswinkel  $\delta$ , bei Methode 2 und 3  $\delta/2$  und  $\delta/2 + i$  angegeben.

Tabelle I.

Bar.	Temp.	O	M	$\delta$ oder $\frac{1}{2}\delta$	$i + \frac{1}{2}\delta$	$\lambda$	Abw.
Gitter I. Linie 10. $D_1$ . mm 0,000							
766	12,32	2 o	1	53 24 29,8		589 589	+ 5
762	13,32	2 o	1	53 24 25,6		89	+ 5
755	19,45	3 o	3	38 44 54,6	15 51 01,9	88	+ 4
765	23,40	3 o	2	42 05 51,2	26 05 46,4	81	- 3
764	27,27	2 o	1	53 23 12,6		81	- 3
756	23,29	2 o	3	24 40 43,7	15 59 31,9	84	0
"	23,51	"	"	24 40 44,1	"	89	+ 5
"	23,66	3 o	"	38 46 37,0	"	82	- 2
"	24,05	"	"	38 46 39,3	"	94	+ 10
759	25,15	3 o	"	38 46 36,0	15 59 49,8	80	- 4
"	25,30	"	"	38 46 35,5	"	80	- 4
"	25,46	2 o	"	24 40 41,1	"	77	- 7
"	25,64	"	"	24 40 41,1	"	79	- 5
759	26,55	3 u	"	38 29 48,7	14 43 26,1	86	+ 2
"	26,91	2 u	"	24 31 04,1	"	82	- 2
23,02						589 584	$\pm 0,9$
Gitter II. Linie 10. $D_1$ .							
762	19,27	4	3	44 07 45,2	15 44 08,5	589 592	- 4
"	19,66	3	"	31 28 51,3	"	602	+ 6
"	20,12	2	"	20 22 22,7	"	585	- 11
764	24,39	2	1	42 04 40,4		604	+ 8
"	26,19	2	"	42 04 32,7		597	+ 1
766	26,46	3	3	31 33 29,8	16 12 05,5	596	0
"	26,52	4	"	44 15 08,2	"	595	- 1
762	22,32	4	"	44 11 51,6	15 59 24,8	603	+ 7
"	22,66	3	"	31 31 24,5	"	602	+ 6
"	22,96	5	"	60 37 15,8	"	592	- 4
763	30,03	4	"	44 09 04,2	15 51 06,3	593	- 3
"	30,18	3	"	31 29 38,8	"	590	- 6
764	15,08	3	"	31 30 50,0	15 54 36,0	596	0
"	15,37	4	"	44 10 53,3	"	600	+ 4
22,94						589 596	$\pm 1,0$

Nach Methode 2 sind überhaupt nur wenige Beobachtungen und nur mit Gitter I angestellt. Bei Gitter II kam,

abgesehen von einigen Controlbeobachtungen, nur Methode 3 zur Anwendung.

Bemerkt sei noch, dass für jede neue Beobachtungsreihe Spectrometer und Gitter neu justirt wurden.

Die Wellenlängen sind berechnet für Luft bei 16° und 760 mm Druck.

Tabelle II.

Gitt.	Beob.	Temp.	$\lambda$	W.F.	Diff.	
1	6	25,18	495 742	$\pm 1,8$	} - 5	1. Sehr starke, doppelte Linie.
2	13	25,76	495 747	$\pm 1,1$		
1	7	25,76	497 307	$\pm 2,1$	} 5	2. Scharfe Linie.
2	6	23,80	497 312	$\pm 1,6$		
1	6	24,98	516 225	$\pm 1,7$	} 5	3. Ziemlich starke, scharfe Linie.
2	8	22,02	516 230	$\pm 0,7$		
1	6	23,95	517 260	$\pm 1,0$	} 6	4. $b_2$ zu beiden Seiten breite Schatten.
2	14	25,95	517 266	$\pm 1,3$		
1	7	19,00	528 175	$\pm 1,9$	} 8	5. Ziemlich starke Linie.
2	6	22,51	528 183	$\pm 1,2$		
1	7	21,18	544 497	$\pm 2,0$	} 10	6. Ziemlich starke Linie.
2	9	22,24	544 507	$\pm 1,2$		
1	10	22,02	545 545	$\pm 0,9$	} 7	7. Sehr starke, doppelte Linie.
2	13	25,67	545 552	$\pm 1,2$		
1	14	22,90	562 446	$\pm 0,9$	} 12	8. Ziemlich starke Linie.
2	13	23,88	562 458	$\pm 1,3$		
1	6	26,46	573 170	$\pm 2,4$	} 8	9. Scharfe Linie.
2	8	23,85	573 178	$\pm 1,9$		
1	15	23,02	589 584	$\pm 0,9$	} 12	10. $D_1$ .
2	14	22,94	589 596	$\pm 1,0$		
1	7	27,38	612 211	$\pm 1,7$	} 12	11. Sehr starke Linie.
2	14	24,05	612 223	$\pm 1,3$		
1	6	29,06	639 351	$\pm 2,6$	} 14	12. Scharfe Linie
2	10	24,12	639 365	$\pm 1,5$		
1	6	25,62	656 271	$\pm 2,7$	} - 6	13. C.
2	6	25,03	656 277	$\pm 1,7$		

In Tabelle II sind die Mittelwerthe für die übrigen Linien gegeben. Die erste Columnne gibt das benutzte Gitter, die zweite die Anzahl der Beobachtungen, die dritte die mittlere Temperatur, die vierte die Wellenlänge,



die fünfte den wahrscheinlichen Fehler, die sechste die Differenz der mit Gitter I und Gitter II gefundenen Resultate.

Betrachten wir in Tabelle I die Resultate jedes Gitters für sich, so ist die Uebereinstimmung eine sehr gute. Demgemäss ist der berechnete wahrscheinliche Fehler der natürlich nur ein Ausdruck für die Genauigkeit der Winkelmessungen sein soll, sehr klein. Er erreicht nie drei Einheiten in der sechsten Stelle oder  $0,003 \mu$ .

Vergleichen wir dagegen in Tabelle II die Mittelwerthe beider Gitter, so stellt sich eine viel grössere und ziemlich constante Differenz heraus.

Die Constanz der Differenzen wird deutlicher, wenn wir die Differenzen der Logarithmen bilden, welche genau gleich sein müssten. Dieselben sind in Tabelle III gegeben, die daneben stehenden Abweichungen von der mittleren Differenz geben uns ein Kriterium dafür, ob die Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers für die Winkelmessungen einen Sinn hatte, sie geben uns ein viel besseres Bild von der Grösse der Winkelfehler als der wahrscheinliche Fehler selbst. Diese Abweichungen sind sehr klein, wollen wir sie wieder in Einheiten der sechsten Stelle von  $\lambda$  ausdrücken, so müssen wir sie mit ungefähr  $\frac{1}{4}$  multipliciren, da für eine mittlere Wellenlänge von  $540 \mu$   $d \log \lambda : d\lambda = 4:5$  ist.

Tabelle III.

Linie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Diff.	5	5	4	5	7	7	6	9	7	9	8	9	5 = 7.
Abw.	-2	-2	-3	-2	0	0	-1	+2	0	+2	+1	+2	-2

Wir sind jetzt im Stande, eine Controle der Messung der Breite von Gitter I vorzunehmen. Wir hatten p. 192 gefunden, dass das Gitter I oben und unten eine verschiedene Breite besass, und zwar betrug die Differenz  $1,5 \mu$ .

Es könnte nun scheinen, als müssten durch diesen Umstand die Spectra dieses Gitters an Güte eingebüsst haben. Allein dies ist nur unter der Voraussetzung richtig, dass jeder Punkt des beleuchteten Spaltes zu jedem Punkte des Collimatorobjectives Licht sendet, in diesem Falle würde eine Kreisfläche auf dem Gitter von der Grösse des Objectives

zur Bildung des Spectrums benutzt werden. Wenn das Sonnenlicht durch eine Sammellinse auf dem Spalt concentrirt wird, so sieht man diese erleuchtete Kreisfläche auf dem Gitter sehr deutlich. Lässt man dagegen das Sonnenlicht einfach parallel der optischen Axe auf den Spalt fallen, so sieht man auf dem Gitter nur einen erleuchteten horizontalen Streifen, dessen Höhe die Höhe des Spaltes ist, und dessen Breite nur von der Enge des Spaltes abhängt. Wird der Spalt bis auf einen Punkt verdeckt, so erscheint auf dem Gitter nur eine horizontale Linie. Jeder Spaltpunkt benutzt also nur einen engen horizontalen Streifen des Gitters, dessen Höhe noch nicht 1 mm erreicht, in dieser Höhe kann die Gitterbreite, da die Striche 43 mm lang sind, aber erst um  $1,5/43 = 0,04 \mu$  variiren, das ist aber eine Grösse, die vollständig vernachlässigt werden darf und auf das Spectrum keinen Einfluss mehr ausübt. Meine Beobachtungen sind stets ohne Concentrationslinse angestellt, ich brauchte daher bei den Messungen nur die Gitterstelle, welche ihr Licht zum Fadenkreuzschnittpunkte sandte, auf 1 mm genau zu kennen, um den Fehler des Gitters unschädlich zu machen.

Es wurden nur zwei Gitterstellen, die 14 mm auseinander und 7 mm von der Mitte entfernt lagen, benutzt. Die Differenz der Logarithmen der zugehörigen Gitterconstanten war nach p. 193 gleich 0,000 005 0, diese Grösse muss sich wieder unmittelbar aus den Logarithmen derjenigen Wellenlängen ergeben, die mit beiden Gitterstellen gemessen sind, und in der That erhalten wir auf diesem Wege die Grösse 0,000 006 0. Die Uebereinstimmung beider Resultate kann noch eine gute genannt werden, wenn man bedenkt, dass die benutzten Gitterstellen nur 14 mm auseinander lagen, und die Beobachtungen nicht in der Absicht angestellt sind, die Correctionsgrösse zu bestimmen. In der Uebereinstimmung liegt aber ein Beweis, dass die Divergenz der Gitterstriche durch eine allmähliche Drehung des Gitters während der Herstellungszeit hervorgebracht ist.

Jedes der beiden Gitter hat in den Spectren verschiedener Ordnung die gleichen Resultate für die Wellenlängen geliefert, da die berechneten Ordnungscorrectionen  $0,001 \mu\mu$

nicht überschreiten, diese Grösse aber noch innerhalb der wahrscheinlichen Fehler liegt.

Bei Gitter I würde die Correction im Spectrum zweiter Ordnung  $+0,001 \mu\mu$ , im Spectrum dritter Ordnung  $-0,001 \mu\mu$  betragen. Für Gitter II würde sie im Spectrum zweiter und fünfter Ordnung gleich Null, im Spectrum dritter Ordnung gleich  $-0,001 \mu\mu$ , im Spectrum vierter Ordnung gleich  $+0,001 \mu\mu$  sein.

Die Herren Müller und Kempf fanden für ihre Gitter Ordnungscorrectionen bis zur Höhe von  $0,015 \mu\mu$ , im Mittel betragen dieselben  $0,005 \mu\mu$ , bei einem der vier Gitter waren dieselben für alle Ordnungen gleich Null.

Vereinigen wir die mit Gitter I und Gitter II gefundenen Resultate zu einem Mittelwerthe und vergleichen diesen mit den von den Herren Müller und Kempf gefundenen Wellenlängen, die gleichfalls für Luft bei  $16^\circ$  und  $760 \text{ mm}$  Druck gelten, so stellen sich sehr grosse Differenzen heraus, wie aus Tab. 4 ersichtlich ist.

Tabelle IV.

Linie	M. u. K.	GI u. GII	Diff.	Linie	M. u. K.	GI u. GII	Diff.
1	495 770	495 744	+26	8	562 475	562 453	+22
2	497 340	497 309	31	9	573 207	573 174	33
3	516 260	516 227	33	10	589 625	589 590	35
4	517 284	517 263	21	11	612 247	612 217	30
5	528 215	528 180	35	12	639 392	639 358	34
6	fehlt	544 502		13	656 814	656 274	+40
7	545 580	545 548	+32				

In Tab. 5 sind wieder die Differenzen zwischen den Logarithmen der zwölf vergleichbaren Wellenlängen gebildet, und daneben steht die Abweichung von der mittleren Differenz, die auch bisweilen  $0,007 \mu\mu$  erreicht.

Tabelle V.

Linie	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13
Diff.	22	26	27	17	29	25	17	25	25	22	22	26 = 24.
Abw.	-2	+2	+3	-7	+5	+1	-7	+1	+1	-2	-2	+2

Den Grund für die Grösse der Abweichungen muss man in der verschiedenen Wiedergabe der Fraunhofer'schen

Linien durch die verschiedenen Gitter suchen, auch wird die persönliche Auffassung der Linien nicht ohne Einfluss gewesen sein. Es ist deshalb nur zu beklagen, dass den Herren Müller und Kempf bei den mit soviel Sorgfalt und Mühe vorgenommenen Messungen nicht bessere Gitter zu Gebote gestanden haben.

Man sieht, dass der Genauigkeit in der Bestimmung der Wellenlängen eine Grenze gesetzt ist, die weit vor der Genauigkeitsgrenze liegt, die durch Längen- und Winkelmessungen gegeben ist.

Um dies durch Zahlen zu veranschaulichen, habe ich die partiellen Fehler, welche die einzelnen Bestimmungsstücke verursachen, noch einmal angegeben. Bezeichnen wir die Wellenlänge in Luft bei 16° und 760 mm Druck mit  $\lambda$ , so ist  $\lambda = (\sin \delta / m) \cdot (e(1 + \epsilon t)n) / n_0$ , worin  $n_0$  der Brechungsexponent der Luft bei 16° und 760 mm ist, derselbe ist gleich 1,000 278,  $n$  bezeichnet den Brechungsexponenten der Luft während der Winkelmessungen. Der Brechungsexponent ist so genau bekannt, dass ein Fehler von dieser Seite nicht zu fürchten ist.

Desgleichen war  $t$  (p. 385) hinreichend genau bekannt. Es sind also Fehler nur noch von  $\delta$ ,  $e$  und  $\epsilon$ , also vom Ablenkungswinkel, der Gitterconstante und dem Ausdehnungscoefficienten zu erwarten.

Die Grösse der durch  $\delta$  bedingten Fehler können wir, wie ich p. 404 gezeigt habe, genau angeben, sie liegen im Maximum zwischen 0,002 und 0,003  $\mu\mu$ , dasselbe gilt, wenn in der Formel  $2 \sin \frac{1}{2} \delta \cos (i + \frac{1}{2} \delta)$  statt  $\sin \delta$  auftritt.

Die Messung der Gitterbreite kann, wenn wir die berechneten wahrscheinlichen Fehler zu Grunde legen dürfen, nur einen Fehler in die Wellenlänge tragen, der zwischen 0,001 und 0,002  $\mu\mu$  liegt.

Unter derselben Voraussetzung würde der Ausdehnungscoefficient für Gitter I (p. 398), bei welchem der Unterschied der Temperatur während der Längen- und Winkelmessungen im Maximum 11,3° beträgt, doch noch nicht einen Fehler verursachen, der 0,001  $\mu\mu$  erreichte.

Für Gitter II konnte der Ausdehnungscoefficient (p. 400)

zwar nicht mit derselben Genauigkeit bestimmt werden, dafür beträgt aber auch der Unterschied der Temperaturen während der Längen- und Winkelmessungen nur  $2,3^{\circ}$ , also etwa den fünften Theil.

Für die Wellenlängen der Herren Müller und Kempf können ungefähr dieselben Fehlergrößen gelten, wenn sie auch einige der verglichenen Linien nicht mit derselben Genauigkeit, wie ich, gemessen haben. Ein Fehler in der Bestimmung der Breite des Gitters musste bei ihren Gittern den doppelten Fehler in die Wellenlängen tragen, da ihre Gitter 20 mm, die von mir benutzten 40 mm breit sind.

Angesichts dieser Betrachtungen muss die grosse Differenz zwischen den beiderseitigen Resultaten überraschen. Sie wird weniger überraschen, wenn wir die sich (p. 406) gegenüberstehenden Mittelwerthe wieder auflösen in die Werthe, welche jedes einzelne Gitter geliefert hat. Den Resultaten der Herren Müller und Kempf liegen, wie früher erwähnt, vier Gitter zu Grunde, den meinigen zwei.

Aus den constanten Abweichungen der sechs Gitter habe ich die Werthe berechnet, die jedes einzelne für eine mittlere Wellenlänge von  $540 \mu\mu$  ergeben würde. Die Gitter sind in Tabelle VI so geordnet, dass die zugehörigen Wellenlängen eine steigende Reihe bilden. Die vier Wanschaffschen Gitter sind nach der Anzahl Striche bezeichnet, die sie auf ihrer Breite von ungefähr 20 mm besitzen.

Tabelle VI.

Gitter	$\lambda$	Diff.
G I	540 000	8
G II	08	5
8001	13	10
5001	23	20
8001 L	43	17
2151	540 060	

Die einzelnen Resultate gehen sehr weit auseinander, allerdings zeigt die Reihe an keiner Stelle einen besonders starken Sprung, wie die obenstehenden Differenzen je zweier aufeinander folgenden Werthe zeigen, aber ich hatte erwartet,

dass meine Werthe zwischen die anderen fallen würden. Am grössten ist die Lücke zwischen 5001 und 8001 L, welche die Herren Müller und Kempf als ihre besten bezeichnet haben. Am engsten schliesst sich das vorzüglichste Gitter II an das recht schlechte Gitter 8001 an. Die Differenz zwischen Gitter I und Gitter II dürfte noch als verhältnissmässig klein bezeichnet werden.

Den Grund für die Abweichungen zwischen den Gittern sehe ich nach den p. 162 gegebenen Betrachtungen in der Unmöglichkeit, die wirkliche Gitterconstante genau zu bestimmen, mit grosser Genauigkeit können wir nur das arithmetische Mittel der Strichabstände bestimmen.

Ueber diese Schwierigkeit kann man auch nicht dadurch hinwegkommen, dass man das Gitter in verticale Streifen zerlegt und die Constante jedes Streifens bestimmt, denn der Fehler in der Bestimmung der Constante jedes Streifens ist natürlich umgekehrt proportional der Breite des Streifens. Daher müssten Unregelmässigkeiten des Gitters, die auf diesem Wege zu Tage treten könnten, schon eine sehr bedenkliche Grösse erreichen.

Als Aushülfe bleibt nur der Weg übrig, den die Herren Müller und Kempf eingeschlagen haben, indem sie mit allen vier Gittern die Wellenlängen von elf Normallinien genau bestimmten, und mit Hülfe dieser Wellenlängen rückwärts die Gitterconstanten berechneten. Als Correctionen für die am Comparator gemessenen Breiten ihrer vier Gitter fanden sie:

für Gitter	2151	-0,95 $\mu$
	5001	+0,49
	8001	+0,73
Gitter	8001 L	-0,35 $\mu$ .

Dieselbe Berechnung mit Gitter I und II angestellt, würde ergeben:

für Gitter	I	+0,33 $\mu$
Gitter	II	-0,32 $\mu$ .

Um die Correctionen vergleichbar zu machen, müssten wir die meinigen noch durch zwei dividiren, da Gitter I und II 40 mm, die vier Wanschaff'schen 20 mm breit sind.

Es dürfte schwer sein, etwas Bestimmtes darüber auszusagen, mit welcher Genauigkeit denn nun bis jetzt die Wellenlängen gemessen sind. Dass die von Thalén (p. 159) corrigirten Angström'schen Werthe für eine mittlere Wellenlänge mit den meinigen ausgezeichnet übereinstimmen, darf ich leider nicht als Stütze für meine Resultate anführen; die Differenz beträgt nur  $0,001 \mu\mu$ . Wenn auch der Fehler des Angström'schen Meterstabes nach Thalén's Angabe corrigirt ist, so war doch die Art und Weise, wie Angström<sup>1)</sup> seine Gitter indirect mit dem Meterstabe verglich, wenig Vertrauen erweckend. Er werthete mit Hülfe des Meterstabes die 200 mm lange Schraube einer Theilmaschine aus und mass mit Hülfe des gefundenen Schraubenwerthes die Gitter.

Uebrigens gilt die gute Uebereinstimmung nur für eine aus allen Wellenlängen berechnete mittlere Wellenlänge. Denn da Ångström nur neun Linien, und zwar die mit  $A$  bis  $H_2$  bezeichneten absolut gemessen, die übrigen aber durch mikrometrische Messungen angeschlossen hat, so haben sich Fehler von einer ungewöhnlichen Grösse eingeschlichen, eine Abweichung von  $0,020 \mu\mu$  ist nicht selten.

Die absoluten Wellenlängenmessungen von Ditscheiner<sup>2)</sup> und van der Willigen<sup>3)</sup> können wir kaum zur Vergleichung heranziehen, da ersterem die Anzahl seiner Gitterstriche nicht bekannt war, und er beim Auszählen der Striche unter einem Mikroskop abweichende Zahlen erhielt, während letzterem die genaue Länge seines 30 mm langen Glasmaassstabes nicht bekannt war. Die Werthe Ditscheiner's sind noch  $0,112 \mu\mu$ , die von v. d. Willigen noch  $0,279 \mu\mu$  grösser als die von Müller und Kempf.

Einen ganz neuen Weg hat Hr. Macé de Lépinay<sup>4)</sup> eingeschlagen, um die Wellenlänge von  $D_2$  zu bestimmen. Er misst mit Hülfe der Talbot'schen Linien die Dicken

1) Ångström, *Recherches sur le spectre solaire*. p. 4. Upsal 1868.

2) Ditscheiner, *Wien. Ber.* 50. II. p. 296. 1864; 52. II. p. 289. 1864; 63. II. p. 565. 1871.

3) van der Willigen, *Arch. du Musée Teyler*. 1. p. 1. 1868.

4) Macé de Lépinay, *Compt. rend.* 102. p. 1153. 1886.



eines Quarzwürfels, die unbekannte Wellenlänge von  $D_2$  ist ihm hierbei die Längeneinheit, in dieser Einheit drückt er auch das Volumen des Würfels aus. Dieses Volumen findet er noch einmal durch Wägung des Würfels in Luft und in Wasser, er erhält also auch das Volumen im Metermaasssystem ausgedrückt. Beide Ausdrücke für das Volumen ergeben ihm sofort das Verhältniss der Wellenlänge von  $D_2$  zum Meter oder die absolute Wellenlänge. Sein Resultat fällt mitten zwischen diejenigen von Müller und Kempf und die meinigen; bedenkt man aber, dass bei den Vergleichen von Meter und Kilogramm noch Abweichungen von 1 pro Mille vorkommen, so wird man die gute Uebereinstimmung nur eine zufällige nennen dürfen. Allerdings geht ein solcher Fehler nur mit einem Drittel seiner Grösse in das Resultat der Wellenlänge ein.

Es bleibt demnach immer noch eine Unsicherheit in der Bestimmung der Wellenlängen bestehen, welche dieselben vorläufig noch ungeeignet macht, als Normalmaasseinheit zu dienen. Liessen sich die absoluten Wellenlängenmessungen mit derselben Genauigkeit ausführen, wie die relativen, so könnte allerdings kaum eine bequemere Einheit gefunden werden. Wollte man aber wirklich das eingeführte Meter an die als unveränderlich vorausgesetzte Lichtwellenlänge anschliessen, um dasselbe von der Veränderlichkeit aller irdischen Substanzen frei zu machen, so würde hierzu eine grosse Anzahl mannigfaltiger Gitter erforderlich sein.

#### Nachtrag.

Nach Fertigstellung meiner Arbeit erschien eine Veröffentlichung der Wellenlängenmessungen von Hrn. Bell.<sup>1)</sup> Derselbe hat zwei vorzügliche Glasgitter, welche mit der Rowland'schen Schraube hergestellt waren, benutzt. Das erste besitzt 400, das zweite 266 Striche auf 1 mm.

An den auf dem gewöhnlichen Wege gefundenen Gitterconstanten brachte er Correctionen an, nachdem er die Gitter in verticale Streifen zerlegt und die Breite jedes Streifens für sich untersucht hatte. Die Genauigkeit dieser

1) L. Bell, Am. Journ. of Sc. 33. p. 167. 1887.

Correctionen und ihre Berechtigung wird sich aber erst beurtheilen lassen, nachdem die versprochene Veröffentlichung der angewandten Methode erfolgt sein wird.

Die Wellenlänge von  $D_1$  hat Hr. Bell sehr genau gemessen, die uncorrigirten Werthe für dieselben sind:

I 589 611      II 589 595,

hieran brachte er die Correctionen I  $-02$ , II  $+10$  an, er erhielt daher I 589 609 } und zwar für Luft  
und II 605 } bei  $20^\circ$  und 760 mm.

Ebenso brachte Hr. Bell eine Correction an der Constanten eines Gitters an, welches ihm Peirce übersandte. Danach ergab das Gitter für  $D_1$  die Wellenlänge 589 604. Die Uebereinstimmung der drei Werthe nach Anbringung der Correction muss eine vorzügliche genannt werden. Ziehen wir zwei Einheiten der letzten Stelle ab, so gelten die Wellenlängen für Luft bei  $16^\circ$  und 760 mm. Vergleichen wir diese Resultate mit dem von Müller und Kempf und mit dem meinigen, so ergibt sich:

$D_1 =$	589 625	Müller, Kempf.
	607 }	Bell
	603 }	
	602	Peirce corr.
	589 590	Kurlbaum.

Wie man sieht, liegen die drei corrigirten Werthe fast genau in der Mitte, sie liegen dem meinigen etwas näher, als dem von Müller und Kempf.

Hr. Bell wird seine Messungen noch mit vorzüglichen Metallgittern fortsetzen. Seine veröffentlichten Resultate sind insofern noch nicht zum vollständigen Abschluss gekommen, als sein Maassstab von Baltimore nach Berlin übersandt ist; derselbe wird auf der Normalaichungscommission an den p. 172 erwähnten Meterstab „Repsold 1878“ angeschlossen, mit welchem sowohl Müller und Kempf als auch ich die Constanten der Gitter bestimmt haben, sodass in kürzester Zeit sämmtliche Wellenlängen dieses Stahlmeter als Basis haben werden und umgekehrt dieses Meter in vorzüglicher Weise auf die Wellenlängen bezogen sein wird.

## XII. Ein Versuch über Lichtemission glühender Körper; von Ferdinand Braun.

(Aus den Göttinger Nachr. vom 7. Sept. 1887 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Bedeckt man eine kleine Stelle, etwa einige Quadratcentimeter eines Porzellangegegenstandes mit der gewöhnlichen schwarzen Farbe der Porzellanmaler<sup>1)</sup> und erhitzt in einer allseitig, bis auf eine kleine, röhrenförmige Oeffnung, die als Schauloch dient, geschlossenen Muffel, so beobachtet man Folgendes: Sobald die ersten Anfänge der Rothgluth sich einstellen, fängt das Porzellan an zu leuchten. Der schwarze Fleck hebt sich ein wenig von demselben ab. Mit steigender Temperatur wird die Lichtemission des Porzellans intensiver, und man übersieht den ganzen Muffelinhalt, als wenn er von aussen schwach beleuchtet wäre. Steigert man die Hitze noch mehr, so wird der schwarze Farbfleck schwächer, und nach Durchlaufen eines verhältnissmässig kleinen Temperaturintervalles hebt sich derselbe so wenig mehr vom Porzellan ab, dass derjenige, welcher die Erscheinung zum ersten mal sieht, denselben vollständig verschwunden glaubt. Erst wenn man einen brennenden Spahn oder eine Gasflamme in die Muffel einführt, überzeugt man sich, dass derselbe noch schwarz (mit einer tief dunkelrothen, rostbraunen Nuance) auf hellem Grunde vorhanden ist. Diese Erscheinung, die leicht zum Erkennen bestimmter Temperaturen benutzt werden kann, tritt ein bei einer Temperatur, welche ich auf etwa 800° C. schätze. Steigert man die Temperatur noch mehr, so eilt nun die Lichtemission des schwarzen Fleckens derjenigen des Porzellans voran, und bei etwa 1000 bis 1100° C. scheint er hell, weiss strahlend auf dem hell-

1) Diese ist ein Gemenge mehrerer Metalloxyde mit einem „Fluss“ d. h. einem leicht schmelzbaren Silicat oder Borat. Sie wird mit etwas frischem Terpentinöl, dem eventuell noch etwas „Dicköl“ zugesetzt, zu einem weichen Brei verrieben und mit dem Pinsel aufgestrichen. „Dicköl“ nennen die Porzellanmaler die Flüssigkeit, welche allmählich über den Rand der Gefässe kriecht, in welchen Terpentinöl an offener Luft steht — wahrscheinlich ein Terpentinölhydrat.

rosenroth glühenden Porzellan. Bei Einführen eines brennenden Körpers in die Muffel sieht er wieder dunkel auf hell aus. — Andere Porzellanfarben, z. B. Purpur, geben ähnliche Erscheinungen; es genügt sogar ein Tintenstrich (der in Eisenoxyd übergeht, das sich glänzend einbrennt<sup>1)</sup>), aber kein Stoff gibt sie so intensiv und so wenig durch Reflexe störend, wie die erwähnte Farbe.

Die Erscheinung erklärt sich einfach: Porzellan ist bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei höherer Temperatur durchlässig für leuchtende Strahlen, das schwarze Gemenge der Metalloxyde dagegen für dieselben undurchsichtig, wovon man sich an einem bemalten, in der Gasflamme glühend gemachten Porzellantiegel leicht überzeugen kann. In demselben Maasse als die leuchtenden Strahlen mit steigender Temperatur an Intensität im Glühlicht gewinnen, steigert sich daher die Lichtemission zu Gunsten des schwarzen Fleckes. Da er bei Beleuchtung mit einer Quelle höherer Temperatur immer noch schwarz erscheint, so folgt, dass er für die Strahlen derselben immer noch grösseres Absorptionsvermögen wie Porzellan besitzt, d. h. mit weitergehender Glühhitze würde er, falls er nicht sonst eine Aenderung im Absorptionsvermögen erleidet, stets noch an Helligkeit gewinnen.

Der Versuch lässt sich natürlich auch im verdunkelten Raume mit einem glühend gemachten Porzellanscherben zeigen und empfiehlt sich so als instructiver Vorlesungsversuch. Ich finde, dass er leidlich gelingt, wenn man einen grösseren Porzellantiegel innen bemalt und in der Bunsenflamme erhitzt. Doch tritt das Verschwinden des Schwarz schlecht heraus; auch bekommt man bei freiem Erhitzen in der Flamme keine ausreichend hohe Temperatur, um den Fleck auf mehr als eine dunkle Rothgluth zu bringen. Dagegen sieht man dann sehr schön, wie ein Goldfleck bei ca. 800° ein intensiv grünliches Licht (wie eine reine Oberfläche geschmolzenen Kupfers)

1) Der Tyndall'sche Versuch, dass ein Tintenfleck auf glühendem Platin heller leuchtet als das Metall, ist kein Analogon. Er erklärt sich aus der Rauigkeit der Oberfläche.

ausstrahlt, welches bei abnehmender Temperatur in ein tiefes Dunkelblau übergeht. Die Farben erinnern durchaus an die Durchlassfarben dünner Goldschichten. Platin leuchtet beim Abkühlen lange intensiver als das Porzellan; das Licht verschwindet ebenso, durch ein schwaches Roth hindurchgehend, wie das der anderen festen undurchsichtigen Körper. Das Verhalten von Gold und Platin zeigt deutlich, dass beim ersteren gewissen Strahlengattungen eine spezifische Emission zukommt.

---

**XIII. Zwei Methoden zur Erregung  
der Lissajous'schen Schwingungscurven;  
von H. J. Oosting.**

(Hierzu Taf. IV Fig. 7–9.)

---

1. Torsionsschwingungen. Fig. 7 und 8. — Von zwei Metalldrähten ist der eine horizontal, der andere vertical gespannt. An beide Drähte ist in der Mitte ein Spiegelchen befestigt. Bringt man diese Spiegelchen aus ihrem Ruhezustande, so schwingen sie in zwei zu einander senkrecht stehenden Flächen. Zur Regulirung der Schwingungszeiten ist an die Hinterseite jedes Spiegelchens ein Kupferstück von der in Fig. 8 gezeichneten Form angebracht worden. Werden die Gewichtchen *AA* nach aussen geschraubt, so vergrößert man die Schwingungszeit. Lasse ich bei meinen Vorrichtungen bei dem einen Drahte die Gewichtchen weg und bringe sie beim anderen Drahte nahe in den äussersten Stand, dann verhalten sich die Schwingungszeiten wie 1:2. Ich bin dadurch im Stande, alle Verhältnisse von 1:1 bis 1:2 zu bekommen.

2. Pendel unter der Wirkung der Schwere. — In Fig. 9 habe ich die Vorrichtung gezeichnet, womit ich einem Spiegelchen eine zusammengesetzte Schwingung gebe durch die Combination der Bewegungen zweier Körper, welche unter der Wirkung der Schwere schwingen. Der erste Körper *ABCDEF* von starkem Kupferdraht besteht aus den

zweimal rechteckig umgebogenen Theilen  $ABC$  und  $EDF$ , zwischen welche der Ring  $BD$  gelöthet ist. Bei  $A$  und  $F$  hat der Kupferdraht Spitzen, die auf Metall ruhen. Das Ganze schwingt um die Axe  $AF$ . Die Theile  $BC$  und  $DE$  haben Gewichtchen zur Regulirung der Schwingungszeit. In diesem Pendel schwingt ein zweites  $K$ , wie das erste aus Kupferdraht bestehend. Mit Spitzen ruht es in den Näpfchen  $G$  und  $H$ , die auf den Ring des ersten Pendels gelöthet sind, und schwingt um die Axe  $GH$ , die senkrecht zur Axe  $AF$  steht. Dieses Pendel trägt das horizontale Spiegelchen  $S$ .

Will man nicht das Verhältniss 1:1 des ganzen und des inneren Pendels, sondern ein anderes Verhältniss, so verlängert man die Theile  $BC$  und  $DE$  und vereinigt diese Theile zur Verstärkung.

Zur objectiven Beobachtung muss man das horizontale Lichtbündel mit einem flachen Spiegel oder einem Prisma mit totaler Reflexion auf das Spiegelchen  $S$  werfen und bekommt die Schwingungscurve an der Decke.

Nieuwediep (Holland), im Juni 1887.